



# LATVIJAS UNIVERSITĀTE

FIZIKAS, MATEMĀTIKAS UN OPTOMETRIJAS FAKULTĀTE

**Anda Ābola**

## **DZĪVSUDRABU UN ARSĒNU SATUROŠI STAROJUMA AVOTI UN TO IZMANTOŠANA ATOMU ABSORBCIJAS SPEKTROSKOPIJAI**

PROMOCIJAS DARBS

Doktora grāda iegūšanai fizikas un astronomijas zinātnes nozarē  
Lāzeru fizikas un spektroskopijas apakšnozarē

Rīga 2024

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Atomfizikas un spektroskopijas institūtā laika posmā no 2011. gada līdz 2023. gadam.

Darbs sastāv no ievada, 6 nodaļām, secinājumiem, literatūras saraksta un 4 pielikumiem.

Darba raksturs: Disertācija

Darba zinātniskais vadītājs:

*Dr. Phys.* **Atis Skudra**, vadošais pētnieks (LU Atomfizikas un spektroskopijas institūts)

*Dr. Phys.* **Gita Rēvalde**, profesore (RTU Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte), vadošā pētniece (LU Atomfizikas un spektroskopijas institūts)

Darba recenzenti:

- 1) *Dr. phys.* **Andris Jakovičs**, Latvijas Universitāte
- 2) *Dr. habil. phys.* **Andris Ozols**, Rīgas Tehniskā universitāte
- 3) *Dr. phys.* **Georges Zissis**, Tulūzas Paula Sabatjē universitāte, Francija

Darba aizstāvēšana notiks LU Fizikas, astronomijas un mehānikas promocijas padomes atklātajā sēdē 2024. gada 26. janvārī, plkst. 15:00, LU Zinātņu mājā, Jelgavas ielā 3.

Ar darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes bibliotēkā, Raiņa bulvārī 19.

LU Fizikas un astronomijas zinātņu nozares promocijas padomes priekšsēdētāja:

*Dr. phys.* **Gunta Krūmiņa**

promocijas padomes sekretāre:

**Sintija Siliņa**

## Anotācija

Arvien lielāka uzmanība tiek pievērsta vides piesārņojumam un tā ietekmei uz vides un dzīvo organismu veselību. Atomu absorbcijas spektroskopija ir labi zināma analītiska metode vides piesārņojuma mērīšanai, bet, pieaugot prasībām pēc iespējas noteikt aizvien zemākas toksisku elementu koncentrācijas, paātrināt mērījumu veikšanu un padarīt iekārtas mobilākas, tiek meklētas iespējas to attīstīt vēl vairāk. Viens no virzieniem, kā to iespējams panākt, ir izgatavojot uzlabotus gaismas avotus. Latvijas Universitātes Atomfizikas un spektroskopijas institūta Augstas izšķirspējas spektroskopijas un gaismas avotu tehnoloģijas laboratorija nodarbojas ar augstfrekvences bezelektrodu gaismas avotu izgatavošanu un pētīšanu. Lai uzlabotu gaismas avotus un optimizētu to darbību, ir nepieciešams veikt spektroskopiskus pētījumus.

Promocijas darbā pētītas laboratorijā izgatavotās lampas ar arsēna un dzīvsudraba pildījumu. Tika pētīta As 189,0 nm, 193,8 nm un 197,3 nm un Hg 253,7 nm rezonanses spektrālīniju intensitātes atkarība no ierosmes ģenerators jaudas, frekvences un darbināšanas režīma, novērtēta lampu stabilitāte, pašabsorbcija un temperatūra. Arsēna lampās novērota periodiska intensitātes izmaiņa – pašmodulācija, aprēķināts tās periods. Papildus augstfrekvences bezelektrodu lampu starojuma pētījumiem veikts arī to salīdzinājums ar komerciāli pieejamām dobajā katoda lampām.

Rezultātā iegūti šādi galvenie secinājumi: getera pievienošana uzlabo lampu darbību, lampu starojuma fluktuācijas nepārsniedz 2% robežu, As lampu temperatūra ir apmēram 950 – 1250 K, pašabsorbcijas dēļ optimāla darbināšanas jauda ir apmēram 14 W, pašmodulācija atkarīga no lampu sprieguma, tās periods pie augstākām sprieguma vērtībām samazinās. Tāpat secināts, ka Hg kapilāra lampām vislabākie rezultāti sasniedzami, kad kapilārs novietots horizontāli, sfēriskās Hg lampas ieteicams darbināt  $E$ -izlādē, bet As lampas –  $H$ -izlādē.

Līdztekus spektroskopiskiem mērījumiem, veikta dzīvsudraba koncentrācijas noteikšana melno stārķu olu čaumalās un fēcēs, kā arī ezeru ūdens paraugos, izmantojot atomu absorbcijas spektrometru ar Zēmana fona korekciju. Kopējais analizēto paraugu skaits pārsniedza 1000 paraugu no vairāk nekā 130 ligzdvietām visā Latvijas teritorijā. Darbā salīdzinātas Hg koncentrācijas olu čaumalās un membrānās, nosakot, ka vidējā koncentrācija čaumalās ir 16 ng/g un membrānās – 202 ng/g, bet koncentrāciju attiecība čaumalām pret membrānām ir apmēram 11 reizes. Analizētas Hg koncentrāciju pieaugušo stārķu un jauno putnu fēcēs atšķirības, kā arī koncentrāciju izmaiņa 2019.–2022. gadu griezumā. Ūdens paraugu mērījumi veikti starplaboratoriju pētījuma ietvaros. Iegūtās Hg koncentrācijas labi saskan ar citu dalībnieku iegūtajiem rezultātiem.

## Abstract

Increasing attention is given to environmental pollution and its impact on the health of the living organisms and the environment itself. Atomic absorption spectroscopy is a well-known analytical method for measuring environmental pollution. However, with growing demands for detecting lower and lower concentrations of toxic elements and making the equipment more mobile, there is a need to further develop it. One of the approaches to achieve this is by producing improved light sources.

The High-Resolution Spectroscopy and Light Source Technology Laboratory at the Institute of Atomic Physics and Spectroscopy of the University of Latvia is engaged in the development and research on high-frequency electrodeless light sources. To improve light sources and optimize their operation, spectroscopic studies are required.

In the doctoral thesis, lamps with arsenic and mercury fillings, manufactured in the laboratory, were studied. The dependence of the resonance spectral line intensities of As at 189.0 nm, 193.8 nm, and 197.3 nm and Hg at 253.7 nm on the excitation generator power, frequency, and operating mode was investigated. Lamp stability, self-absorption, and temperature were evaluated. Periodic intensity changes, self-modulation, were observed in arsenic lamps, and their period was calculated. In addition to high-frequency electrodeless lamp radiation studies, a comparison with commercially available hollow cathode lamps was also performed.

The main conclusions obtained are as follows: getter addition improves lamp performance, lamp radiation fluctuations do not exceed a 2% limit, the temperature of As lamps is approximately 950–1250 K, and the optimal operating power is around 14 W due to self-absorption. Self-modulation depends on the lamp voltage, and its period decreases at higher voltage values. It was also concluded that the best results for Hg capillary lamps are achieved when the capillary is placed horizontally, spherical Hg lamps are recommended to be operated in the  $E$ -discharge mode, and As lamps in the  $H$ -discharge mode.

In addition to spectroscopic measurements, Hg concentration determination was carried out in the eggshells and feces of black storks, as well as in lake water samples, using atomic absorption spectrometer with Zeeman background correction. The total number of analyzed samples exceeded 1000 samples from more than 130 nesting sites across Latvia. The thesis compares Hg concentrations in eggshells and membranes, determining that the average concentration in eggshells is 16 ng/g, in membranes – 202 ng/g, with its ratio of eggshells to membranes being  $\approx 11$  times. Differences in Hg concentrations in the feces of adult storks and young birds were analyzed, as well as its changes from 2019 to 2022. Water sample measurements were conducted as part of an inter-laboratory study. The obtained results match well with the results obtained by other participants.

## Pateicības

Autore izsaka lielu pateicību visiem, kas bija iesaistīti darba tapšanā:

- darba vadītājiem Atim Skudram un Gitai Rēvaldei;
- Natalijai Zorinai, Ritai Veilandeī, Zandai Briķei, Zandai Gavarei, Madarai Ziņģei, Antonijai Rimšai;
- Mārim Strazdam, Mārim Tamanim un citiem universitātes kolēģiem.

Kā arī ģimenei un draugiem par atbalstu un uzmundrinājumu.

Darbs izstrādāts ar šādu projektu finansiālu atbalstu:

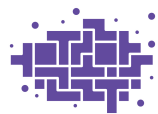
- „LU doktorantūras kapacitātes stiprināšana jaunā doktorantūras modeļa ietvarā” (ESF, Nr. 8.2.2.0/20/I/006, ESF)
- „Dzīvsudraba piesārņojums savvaļas putnos Latvijā: pašreizējais stāvoklis un līdzšinējo pārmaiņu rekonstrukcija” (Nr. lzp-2020/1-0005, LZP)
- „Smago metālu piesārņojuma noteikšana ar spektroskopiskām metodēm” (ESF)
- Global Mercury Observation System (GMOS) (ES 7. ietvarprogramma)
- Atomfizika un medicīniskā fizika; Atomfizika, optiskās tehnoloģijas un medicīniskā fizika (LU ASI)

NACIONĀLAIS  
ATTĪSTĪBAS  
PLĀNS 2020



EIROPAS SAVIENĪBA  
Eiropas Sociālais  
fonds

IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ



**FLPP**  
FUNDAMENTĀLO UN  
LIETIŠĶO PĒTĪJUMU  
PROJEKTI

# Saturs

<b>Anotācija</b> . . . . .	<b>iii</b>
<b>Abstract</b> . . . . .	<b>iv</b>
<b>Pateicības</b> . . . . .	<b>v</b>
<b>Ievads</b> . . . . .	<b>viii</b>
Darba aktualitāte . . . . .	viii
Darba novitāte . . . . .	x
Darba mērķi . . . . .	xi
Darba uzdevumi . . . . .	xi
<b>1. Teorētiskais pārskats</b> . . . . .	<b>1</b>
1.1. Atomu absorbcijas spektroskopija . . . . .	1
1.1.1. Metodes pamatprincipi . . . . .	1
1.1.2. Gaismas avoti atomu absorbcijas spektroskopijā . . . . .	5
1.1.3. Atomizācijas metodes . . . . .	9
1.1.4. Fona korekcijas metodes . . . . .	10
1.2. Starojums un tā raksturojums . . . . .	11
1.2.1. Absorbcija un emisija, pārejas varbūtības . . . . .	11
1.2.2. Spektrāllīniju profili . . . . .	14
1.2.3. Pašabsorbcija . . . . .	17
1.2.4. Plazmas temperatūras noteikšana . . . . .	18
1.3. Augstfrekvences bezelektrodu izlādes ierosme un veidi . . . . .	21
1.3.1. Bezelektrodu izlādes ierosme . . . . .	21
1.3.2. Bezelektrodu izlādes veidi . . . . .	22
1.3.3. Pašmodulācija . . . . .	22
1.4. Dzīvsudrabs . . . . .	23
1.4.1. Vispārīgs raksturojums . . . . .	23
1.4.2. Ietekme uz vidi un veselību . . . . .	25
1.4.3. Dzīvsudraba piesārņojuma ierobežošana . . . . .	26
1.5. Arsēns . . . . .	27
1.5.1. Vispārīgs raksturojums . . . . .	27
1.5.2. Ietekme uz cilvēku veselību . . . . .	28
1.6. Analītiskās metodes dažādu elementu mērīšanai . . . . .	29
<b>2. Eksperimentālās iekārtas un gaismas avoti</b> . . . . .	<b>31</b>
2.1. Darbā izmantotie gaismas avoti . . . . .	31
2.1.1. Arsēnu saturošas augstfrekvences bezelektrodu lampas . . . . .	31
2.1.2. Dzīvsudrabu saturošas augstfrekvences bezelektrodu lampas . . . . .	32
2.1.3. Arsēnu un dzīvsudrabu saturošas dobjā katoda lampas . . . . .	33
2.2. Spektrometri . . . . .	35
2.2.1. Spektrometrs Avantes AVS–PC2000 . . . . .	35
2.2.2. Spektrometrs Jobin Yvon SPEX 1000M . . . . .	36
2.2.3. Furjē transformāciju spektrometrs Bruker IFS–125HR . . . . .	36
2.3. Dzīvsudraba koncentrācijas mērīšana – iekārtas un metodoloģija . . . . .	37

2.3.1.	Dzīvsudraba analizators RA-915M . . . . .	37
2.3.2.	RP-92 palīgierīce Hg koncentrācijas mērījumiem šķidrums . . . . .	38
2.3.3.	Ūdens testa paraugi un to sagatavošana mērījumiem . . . . .	39
2.3.4.	PIRO-915+ palīgierīce Hg koncentrācijas mērījumiem cietās vielās . . . . .	40
2.3.5.	Dabas paraugu vispārīgs apraksts . . . . .	40
2.3.6.	Paraugu ievākšana un sagatavošana mērījumiem . . . . .	41
<b>3.</b>	<b>Arsēnu saturošu augstfrekvences bezelektrodu lampu spektrālie mērījumi . . . . .</b>	<b>43</b>
3.1.	Getera ietekmes uz arsēna augstfrekvences bezelektrodu lampas spektriem noteikšana . . . . .	44
3.2.	Arsēna spektrālīniju intensitāšu pētījumi . . . . .	45
3.2.1.	Arsēna rezonanses spektrālīniju relatīvās intensitātes . . . . .	45
3.2.2.	Ierosmes ģenerators ietekme uz spektrālīniju intensitāti . . . . .	48
3.3.	Pašabsorbcija . . . . .	49
3.4.	Starojuma stabilitāte . . . . .	53
3.5.	Pašmodulācija . . . . .	55
3.5.1.	Pašmodulācija atkarībā no lampas veida . . . . .	55
3.5.2.	Pašmodulācija As un Ar līnijām . . . . .	56
3.5.3.	Pašmodulācijas norise pie dažādām sprieguma vērtībām . . . . .	56
3.5.4.	Pašmodulācijas perioda noteikšana . . . . .	58
3.5.5.	Līnijas kontūra izmaiņas pašmodulācijas laikā . . . . .	59
3.6.	Temperatūras noteikšana, izmantojot OH radikāļa rotācijas spektra intensitāšu sadalījumu . . . . .	63
<b>4.</b>	<b>Dzīvsudraba saturošu augstfrekvences bezelektrodu lampu spektrālie mērījumi . . . . .</b>	<b>66</b>
4.1.	Hg kapilāra augstfrekvences bezelektrodu lampa . . . . .	66
4.1.1.	Kapilāra virziena ietekme uz lampas starojumu . . . . .	66
4.1.2.	Starojuma stabilitāte . . . . .	67
4.2.	Hg sfēriskā augstfrekvences bezelektrodu lampa . . . . .	68
4.2.1.	Starojuma stabilitāte . . . . .	68
4.2.2.	Starojums <i>E</i> - un <i>H</i> - izlādē . . . . .	69
<b>5.</b>	<b>Augstfrekvences bezelektrodu lampu un dobajā katoda lampu salīdzinājums . . . . .</b>	<b>72</b>
5.1.	Arsēnu saturošu ABL un DKL salīdzinājums . . . . .	72
5.2.	Dzīvsudraba saturošu ABL un DKL salīdzinājums . . . . .	72
<b>6.</b>	<b>Atomu absorbcijas spektroskopijas izmantošana dzīvsudraba koncentrācijas noteikšanai . . . . .</b>	<b>75</b>
6.1.	Dzīvsudraba koncentrācijas mērījumi melno stārķu olu čaumalās . . . . .	75
6.1.1.	Hg koncentrācija čaumalās un membrānās . . . . .	75
6.1.2.	Korelācijas novērtējums . . . . .	78
6.2.	Dzīvsudraba koncentrācijas mērījumi melno stārķu fēcēs . . . . .	80
6.2.1.	Dzīvsudraba koncentrācijas čaumalās un fēcēs salīdzinājums . . . . .	82
6.3.	Dzīvsudraba koncentrācijas mērījumi ūdenī . . . . .	84
<b>7.</b>	<b>Secinājumi . . . . .</b>	<b>87</b>
<b>8.</b>	<b>Publikāciju un konferenču tēžu saraksts . . . . .</b>	<b>89</b>
	<b>Izmantotā literatūra . . . . .</b>	<b>93</b>
	<b>Apzīmējumu saraksts . . . . .</b>	<b>103</b>
	<b>Pielikumi . . . . .</b>	<b>105</b>

## Ievads

Mūsdienās arvien lielāka uzmanība tiek pievērsta vides piesārņojumam, kā arī aizvien labāk tiek izziņāta dažādu toksisku un kaitīgu vielu ietekme gan uz vidi, gan uz dzīvīem organismiem [1]. Tā rezultātā pieaug nepieciešamība pēc iespējām noteikt toksiskus elementus ļoti zemās koncentrācijās, kas bieži ir tuvas šo elementu fona koncentrācijām vidē [2]. Tādēļ tiek radītas jaunas metodes un iekārtas piesārņojuma mērīšanai, kas ļautu sasniegt vēlamos mērķus.

Atomu absorbcijas spektroskopija ir salīdzinoši sen zināma, bet joprojām populāra analītiskā metode dažādu elementu kvantitatīvai noteikšanai [3, 4]. Tās pirmsākumi meklējami 1950–tajos gados, kad Alans Valšs publicēja rakstu, kurā aprakstīja atomu absorbcijas spektra izmantošanu ķīmisku analīžu veikšanai [5]. Savas augstās jutības dēļ atomu absorbcijas spektroskopija tiek izmantota daudzu standarta metožu pamatā [4], piemēram, EPA 245.1 metodē dzīvsudraba noteikšanai [6].

### *Darba aktualitāte*

Darba aktualitāte saistīta ar arvien pieaugošo vajadzību noteikt ļoti mazas dažādu toksisku elementu koncentrācijas: no dažiem mikrogramiem līdz dažiem nanogramiem uz litru, gramu vai kubikmetru). Pieaugot prasībām attiecībā uz sasniedzamajiem rezultātiem, pieaug arī izaicinājumi, kas jāpārvar izvēlētajām analītiskajām metodēm. To starpā ir tādi uzdevumi, kā koncentrācijas noteikšanas robežas uzlabošana, mērījumu laika saīsināšana, kas ļauj veikt analīzes reālā laikā, un neliels iekārtas izmērs, kas nodrošina portabilitāti [7, 8].

Viens no galvenajiem elementiem, kas nosaka atomu absorbcijas spektrometra jutību un darbības spējas, ir gaismas avots. Parasti kā līnijaspektra gaismas avotus atomu absorbcijas spektroskopijā izmanto augstfrekvences bezelektrodu lampas vai dobajā katoda lampas.

Latvijas Universitātes Atomfizikas un spektroskopijas institūta Augstas izšķirspējas spektroskopijas un gaismas avotu tehnoloģijas laboratorija ir uzkrājusi ievērojamu pieredzi augstfrekvences bezelektrodu gaismas avotu izgatavošanā (piemēram, [9–11]), un aktīvi turpina tās pētīt. Attīstoties tehnoloģijām, ir iespējams izgatavot lampas, kas rada intensīvāku starojumu un ir ilgdzīvojošākas, kā arī uzlabot to formu un spektroskopisko sastāvu un samazināt izmēru [12]. Lai to īstenotu, nepieciešams veikt spektroskopiskus pētījumus, kuros iegūtā informācija tālāk ļautu uzlabot un pielāgot izgatavošanas tehnoloģijas, kā arī optimizēt izgatavoto gaismas avotu



darbināšanas nosacījumus. Tā kā gaismas avota izstarotajām spektrālīnijām ir jābūt intensīvām, šaurām, un tās nevar būt pašabsorbētas, tad labākā darbināšanas režīma atrašana ir komplicēts uzdevums, jo mērķis ir atrast labāko parametru kombināciju.

Darbā uzmanība pievērsta dzīvsudrabu un arsēnu saturošām augstfrekvences bezelektrodu lampām, jo no šiem elementiem ir problemātiski izgatavot dobajā katoda lampas [13].

Arsēns (As) un dzīvsudrabs (Hg) ir labi pazīstami kā toksiski elementi. Arsēns atrodas Toksisko vielu un slimību reģistru aģentūras (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry*) veidotā 2022. gada bīstamo Vielu prioritārā saraksta pirmajā vietā [14]. Šis saraksts apkopo vielas, kas tiek uzskatītas par bīstamām cilvēku veselībai, ņemot vērā to zināmo vai paredzamo toksiskumu un izplatību. Arsēns daudzviet sastopams Zemes garozā un gruntsūdeņos [15], kā arī tas nonāk vidē cilvēku saimnieciskās darbības rezultātā [16]. Toksisku elementu ilgstoša uzņemšana nelielās devās ar pārtiku un ūdeni var radīt hroniskas veselības problēmas, tādēļ ir svarīgi spēt noteikt arī neliela piesārņojuma klātbūtni.

Dzīvsudrabs bīstamo Vielu prioritārajā sarakstā atrodas trešajā vietā [14]. Dzīvsudraba gadījumā vajadzība spēt noteikt fona līmenim (gaisā  $0,0015 \mu\text{g}/\text{m}^3$  [17], augsnē  $60 \mu\text{g}/\text{kg}$  [18], ūdenī līdz  $2 \mu\text{g}/\text{l}$  [19]) tuvas koncentrācijas saistīta ar, pirmkārt, dzīvsudraba metilācijas procesiem, kas galvenokārt notiek ūdens vidēs [20], otrkārt, ar dzīvsudraba bioakumulācijas un biomagnifikācijas procesiem barības ķēdē [21], jo nelielas dzīvsudraba koncentrācijas minēto procesu rezultātā var uzkrāties līdz veselībai bīstamam līmenim [22].

Papildus praktiskam pielietojumam atomu absorbcijas spektroskopijā, kvantu standartos, goniometros un pēdējos gados īpaši aktuālajā dezinfekcijā [23, 24], augstfrekvences bezelektrodu gaismas avoti kā zemtemperatūras plazmas avoti izmantojami arī fundamentālu plazmas procesu pētīšanai un plazmas–virsmas mijiedarbības pētījumiem [P9].

Dzīvsudraba kā īpaši kaitīga elementa izplatības novērtēšana Latvijā nav veikta. Vienlaikus atklāts, ka Latvijā aizsargājamo putnu – melno stārķu (*Ciconia nigra*) – asinīs ir daudz dzīvsudraba [25]. Tāpēc darbā veikti arī dzīvsudraba koncentrācijas mērījumi dabas paraugos – ūdenī un melno stārķu olu čaumalās un fēcēs, izmantojot atomu absorbcijas spektrometru, kurā kā gaismas avots izmantota Hg saturoša kapilāra augstfrekvences bezelektrodu lampa.

Pēdējo trīsdesmit gadu laikā Latvijā ligzdojošo melno stārķu pāru skaits ir ievērojami sarucis [26], tādēļ viens no jautājumiem saistībā ar dzīvsudraba mērījumiem melnajos stārķos ir, vai dzīvsudraba koncentrācija stārķos varētu ietekmēt to reproduktīvo sekmību. Dzīvsudrabs ir labi zināms neirotoksīns. Ja putni uzņem lielus daudzumus dzīvsudraba, tiem var sākties

dažādas veselības problēmas, kā arī rasties reproduktīvas problēmas un, pie īpaši augstām dzīvsudraba koncentrācijām, var iestāties nāve [27]. Melno stārķu ēdienkarte galvenokārt sastāv no zivīm [28], tādēļ tie ir pakļauti lielākam dzīvsudraba uzņemšanas riskam [29]. Olu čaumalas un fēces mērījumiem izvēlētas to pieejamības dēļ – to ievākšana ir neinvazīva, kā arī ar minimālu ietekmi uz putniem, jo putni netiek traucēti [P1]. Šie ir svarīgi nosacījumi analizējamo bioloģisko paraugu izvēlē, jo īpaši, ja pētāmā suga ir aizsargājama, kā melnie stārķi Latvijā [26].

Vienlaikus dzīvsudraba koncentrācijas mērījumos iegūtie dati, sasaistot tos ar ģeogrāfiskajiem un ģeoloģiskajiem datiem, nākotnē ļaus kartēt dzīvsudraba piesārņojumu Latvijas teritorijā.

Promocijas darbs sastāv no ievada, 6 nodaļām un secinājumiem, 4 pielikumiem un literatūras saraksta. Tajā ir 68 attēli un 9 tabulas.

Ar promocijas darba tēmu saistītas 11 publikācijas zinātniskos žurnālos un starptautisku konferenču rakstu krājumos un 18 starptautisku konferenču tēzes.

### ***Darba novitāte***

- Pētītas As tālā UV reģiona spektrālīnijas (189 nm, 194 nm, 197 nm) un to profili augstfrekvences izlādē.
- Pētīta As un Hg augstfrekvences bezelektrodu lampu stabilitāte laikā, iegūti dati par fluktuācijām lampas stabilās darbības laikā.
- Pirmo reizi pētīts pašmodulācijas režīms arsēna lampās, novērtēta lampu izgatavošanas tehnoloģijas ietekme uz pašmodulācijas režīma rašanos, aprēķināts pašmodulācijas periods, parādīta pašmodulācijas un līniju kontūru izmaiņu saistība.
- Pirmo reizi noteikta gāzes temperatūra As saturošās ABL, izmantojot OH rotācijas joslas spektrus.
- Darba ietvaros pirmo reizi noteikta Hg koncentrācija aizsargājamo Latvijā ligzdojošu melno stārķu olu čaumalās un membrānās, salīdzināts Hg līmenis čaumalās un membrānās, novērtēta Hg koncentrācijas korelācija čaumalās un membrānās. Pētījumā izmantoti paraugi, kas 20 gadu garumā ievākti no stārķu ligzdvieta visā Latvijas teritorijā.
- Darba ietvaros pirmo reizi noteikta Hg koncentrācija Latvijā ligzdojošu un izšķīlušos melno stārķu fēcēs, kā arī veikts Hg koncentrāciju salīdzinājums pieaugošo putnu un cāļu fēcēs laika periodam no 2019. līdz 2022. gadam.

### ***Darba mērķi***

1. Veikt arsēnu un dzīvsudrabu saturošo gaismas avotu pētījumus ar mērķi optimizēt to darbību izmantošanai atomu absorbcijas spektrometros. Pētāmie gaismas avoti izgatavoti LU ASI Augstas izšķirspējas spektroskopijas un gaismas avotu tehnoloģijas laboratorijā.
2. Izstrādāt metodoloģiju Hg koncentrācijas mērījumu veikšanai bioloģiskos paraugos, izmantojot Zēmana atomu absorbcijas spektrometru ar kapilāru Hg gaismas avotu. Aprobēt izstrādāto metodoloģiju, veicot mērījumus melno stārķu olu čaumalās un fēcēs un ūdens paraugos.

### ***Darba uzdevumi***

1. Veikt LU ASI Augstas izšķirspējas spektroskopijas un gaismas avotu tehnoloģijas laboratorijā izgatavoto arsēnu un dzīvsudrabu saturošu augstfrekvences bezelektrodu gaismas avotu UV spektrālīniju intensitātes mērījumus atkarībā no darbināšanas un izgatavošanas apstākļiem.
2. Izpētīt As un Hg augstfrekvences bezelektrodu lampu stabilitāti laikā, iegūt datus par fluktuācijām lampu stabilās darbības laikā.
3. Salīdzināt ierosmes ģeneratoru ietekmi uz As augstfrekvences bezelektrodu lampu starojumu.
4. Noteikt gāzes temperatūru vairākās As saturošās augstfrekvences bezelektrodu lampās, izmantojot OH rotācijas joslu.
5. Pētīt Hg kapilārās lampas kapilāra darbināšanas pozīcijas ietekmi uz lampas starojumu.
6. Pētīt Hg augstfrekvences bezelektrodu lampu spektrālīnijas  $E$ - un  $H$ -izlādēs.
7. Salīdzināt As un Hg saturošu augstfrekvences bezelektrodu lampu un dobajā katoda lampu spektrus.
8. Izstrādāt metodiku un veikt dzīvsudraba koncentrācijas testa mērījumus aizsargājamo melno stārķu olu čaumalās, membrānās un fēcēs.
9. Izstrādāt metodiku un veikt dzīvsudraba koncentrācijas testa mērījumus ūdens paraugos.

### ***Tēzes***

1. No arsēna tālā UV spektra trim rezonanses spektrālīnijām 189,0 nm, 193,8 nm un 197,3 nm piemērotākā izmantošanai atomu absorbcijas spektroskopijā ir 197,3 nm spektrālīnija.

2. Getera pievienošana uzlabo arsēna augstfrekvences bezelektrodu lampu darbības parametrus, paaugstinot spektrālīniju intensitāti un uzlabojot stabilitāti, kā arī novēršot pašmodulāciju.
3. Dzīvsudraba kapilārās lampas ieteicams darbināt ar kapilāra novietojumu horizontāli, savukārt sfērisko Hg lampu darbināšanai izvēlama  $E$ -izlāde, lai novērstu spektrālīniju pašabsorbciju.
4. Zēmana atomu absorbcijas spektrometrs ar Hg kapilāro gaismas avotu ir piemērota metode dzīvsudraba koncentrācijas noteikšanai dabas paraugos. Izmantojot pirolītisko atomizāciju iespējams mērīt paraugus, kuros svarīgi noteikt fona līmenim tuvas Hg koncentrācijas, piemēram, aizsargājamo putnu olu čaumalas.

### ***Galvenās metodes***

1. Spektroskopiska datu reģistrācija – gaismas avotu spektru iegūšana, izmantojot dažādas izšķirtspējas spektrometrus.
2. Spektroskopisko datu apstrāde un analīze – tādu darbību veikšana, kā integrēšana, aproksimēšana, fitēšana, vidējošana utml.
3. Atomu absorbcijas spektroskopija ar Zēmana fona korekciju – analītiska metode Hg koncentrācijas noteikšanai.
4. Aukstā tvaika metode – Hg savienojumu atomizācija, izmantojot noteiktu ķīmisku vielu kopumu.
5. Pirolītiskā atomizācija – Hg savienojumu atomizācija, izmantojot pirolītisko krāsni.

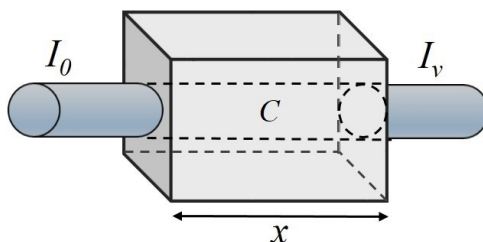
# 1. Teorētiskais pārskats

## 1.1. Atomu absorbcijas spektroskopija

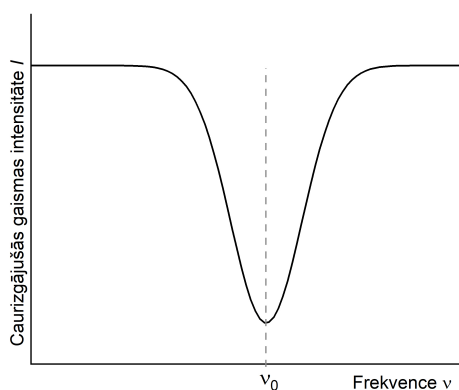
Atomu absorbcijas spektroskopija (AAS) ir viena no pirmajām komerciāli attīstītajām analītiskajām metodēm ķīmisko elementu koncentrāciju mērīšanai. Atomu absorbcijas spektrometra darbības pamatā ir Bēra–Lamberta likums par gaismas absorbciju.

### 1.1.1. Metodes pamatprincipi

Kad paralēli orientēta starojuma plūsma ar intensitāti  $I_0$  iziet cauri ķīvetei ar garumu  $x$ , kas satur nosakāmā elementa atomus (1.1. attēlā), cauri izgājušā starojuma intensitāti  $I_\nu$  var aprakstīt ar frekvenču sadalījumu [30], kas shematiski attēlots 1.2. attēlā.



1.1. att. Atomu absorbcijas ķivete ar garumu  $x$ .  $I_0$  ir krītošā starojuma intensitāte,  $I_\nu$  ir cauri izgājušā starojuma intensitāte. Ķīvetē atrodas elements ar koncentrāciju  $C$ .



1.2. att. Caurizgājušā starojuma intensitātes atkarība no frekvences.

Šo intensitātes izmaiņu apraksta izteiksme [30]:

$$I_\nu = I_0 e^{-K_\nu x}, \quad (1.1)$$

kur  $I_0$  – sākotnējā gaismas intensitāte,  $I_\nu$  – gaismas intensitāte pēc starojuma iziešanas cauri videi ar lineāro izmēru  $x$ ,  $K_\nu$  – vides absorbcijas koeficients.

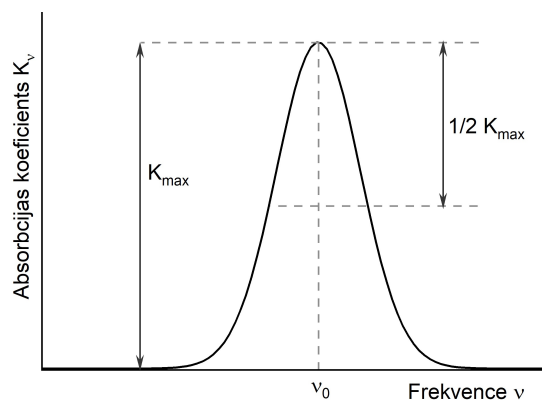
No klasiskās dispersijas teorijas absorbcijas koeficienta  $K_\nu$  atkarību no koncentrācijas izsaka izteiksme [5, 30]:

$$\int K_\nu d\nu = \frac{\pi e^2}{m_e c} N_\nu f, \quad (1.2)$$

kur  $e$  – elektrona lādiņš,  $m_e$  – elektrona masa,  $c$  – gaismas ātrums,  $N_\nu$  – absorbējošo atomu koncentrācija robežās no  $\nu$  līdz  $\nu + d\nu$  un  $f$  – oscilatora stiprums.

Atomu absorbcijas spektroskopijā parasti izmanto rezonanses līnijas, jo tām pāreja notiek starp pamatstāvokli un ierosināto stāvokli, tāpēc rezonanses līniju gadījumā var uzskatīt, ka absorbējošo atomu koncentrācija  $N_\nu$  ir vienāda ar kopējo atomu koncentrāciju  $N$  [5].

Absorbcijas koeficienta  $K_\nu$  izmaiņa atkarībā no frekvences shematiski parādīta 1.3. attēlā. Maksimālā koeficienta vērtība apzīmēta ar  $K_{max}$  un attiecīgi vērtība pie puses no pīķa augstuma apzīmēta ar  $1/2 K_{max}$  [30]. Absorbcijas kontūra platumu nosaka, izmērot to augstumā, kas atbilst  $1/2 K_{max}$ . Absorbcijas koeficienta  $K$  atkarību no frekvences  $\nu$  ietekmē absorbcijā iesaistītā spektrālā pāreja un fizikālie apstākļi, kā temperatūra, spiediens un elektriskais lauks [5].



1.3. att. Absorbcijas koeficienta  $K_\nu$  izmaiņas atkarībā no frekvences.

Absorbcijas koeficients  $K_\nu$  ir proporcionāls absorbcijas šķērsgriezumam  $\sigma_A$  [31]:

$$\sigma_A = \frac{K_\nu}{N}, \quad (1.3)$$

kur  $N$  ir atomu koncentrācija. Absorbcijas šķērsgriezums raksturo absorbcijas procesu varbūtību.

Izmantojot starojuma intensitātes  $I$  izmaiņas, ar Lamberta–Bēra likuma palīdzību iespējams aprēķināt ķīvetē esošā elementa koncentrāciju [30]:

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = A, \quad (1.4a)$$

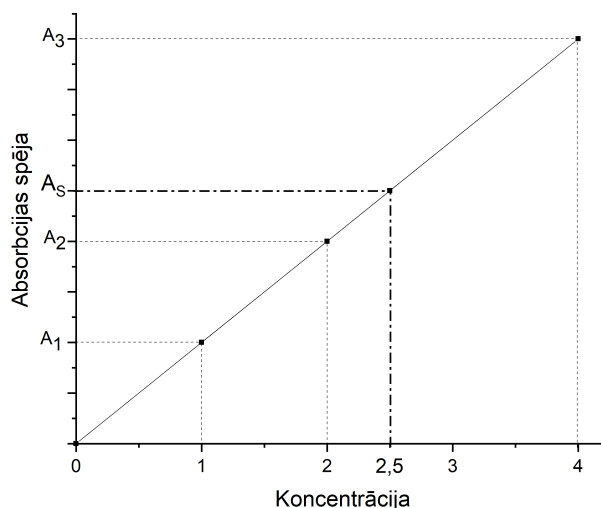
$$A = K_\nu x C, \quad (1.4b)$$

kur  $A$  ir absorbcijas spēja,  $K_\nu$  ir absorbcijas koeficients, kas konkrētajā sistēmā ir konstants,  $x$  ir ķīvetes garums,  $C$  ir elementa koncentrācija ķīvetē.

1.4. izteiksme paredz, ka absorbcijas spēja un koncentrācija ir lineāri saistītas ar noteikumu, ja  $K_\nu$  un  $x$  paliek konstanti.

Veicot praktiskus mērījumus, sistēma vienmēr tiek kalibrēta, izmantojot izvēlētajam elementam un mērēmajam paraugam atbilstošu sertificētu references materiālu ar zināmu koncentrāciju. Ar tā palīdzību tiek noteikta koncentrācijas un intensitātes izmaiņu saistība konkrētajos apstākļos.

Kalibrācija tiek veikta, veidojot kalibrācijas grafiku. Lineāra kalibrācijas grafika piemērs parādīts 1.4. attēlā. Šeit kalibrācijas grafiks veidots, mērot trīs zināmas koncentrācijas (1, 2 un 4 vienības), kam atbilst attiecīgi signāli  $A_1$ ,  $A_2$  un  $A_3$ . Kā iepriekš minēts, ja izpildās Lamberta–Bēra likums, kalibrācijas līkne ir taisne. Šādā gadījumā, mērot paraugu ar nezināmu koncentrāciju, no iegūtā signāla  $A_S$  ar kalibrācijas taisnes palīdzību iespējams noteikt parauga koncentrāciju, kas piemērā ir 2,5 koncentrācijas vienības.



1.4. att. Lineārs kalibrācijas grafiks.  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  apzīmē analītisko signālu zināmām koncentrācijām attiecīgi 1, 2, un 4 koncentrācijas vienības,  $A_S$  apzīmē signālu nezināmai, aprēķināmai koncentrācijai.

Svarīgi, ka mērījumiem izmantotās spektrālīnijas pusplatūmam ir jābūt šaurākam par absorbcijas profila pusplatūmu. Pretējā gadījumā starp koncentrāciju un absorbcijas spēju vairs nebūs lineāra sakarība, absorbcijas koeficienta  $K_\nu$  atkarības no frekvences dēļ (kā parādīts 1.3. attēlā).

*Metodes jutība un noteikšanas robeža*

Ir zināms, ka absorbcijas spēju un koncentrāciju saista funkcija  $A = f(C)$ . Šīs funkcijas slīpumu  $S$  sauc par jutību, un apraksta kā [32]:

$$S = \frac{\delta A}{\delta C}. \quad (1.5)$$

Jutības novērtēšanai izmanto jēdzienu „raksturīgā koncentrācija”  $C_0$ , kas atbilst absorbcijas spējas vērtībai  $A = 0,0044$  jeb 1% absorbcijai. Jutību nosaka tādi fizikāli lielumi, kā analītiskās līnijas absorbcijas koeficients, kā arī ķivetes raksturlielumi [33]. Konkrētai metodei un apstākļiem jutību nosaka, izmērot paraugu ar zināmu koncentrāciju  $C_i$  un iegūstot tam atbilstošo  $A_i$  vērtību. Tad atbilstošā raksturīgā koncentrācija  $C_0$  aprēķināma kā [13]:

$$C_0 = 0,0044C_i(A_i - A_{blank})^{-1}, \quad (1.6)$$

kur  $A_{blank}$  ir „tukšā” parauga radītais signāls.

Noteikšanas robeža (LOD, no angļu valodas *limit of detection*) ir lielums, kuru pārsniedzot, ar statistisku noteiktību var apgalvot, ka koncentrācija dotajā paraugā ir lielāka par koncentrāciju „tukšajā” paraugā (angliski *BLANK*). „Tukšais” paraugs ir tāds paraugs, kas satur visas tās pašas sastāvdaļas, ko reālais paraugs, izņemot analizējamo elementu. Piemēram, ūdens mērījumu gadījumā, tas varētu būt destilēts/tīrs ūdens, kam pievienotas visas paraugu sagatavošanā izmantotās ķīmiskās vielas.

Noteikšanas robežu var aprēķināt, mērot „tukšos” paraugus, un iegūstot tiem atbilstošos signālus [33]:

$$C_{LOD} = \frac{s_{blank}}{S} t_{f,\alpha} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n}}, \quad (1.7)$$

kur  $s_{blank}$  ir „tukšo” paraugu standartnovirze,  $S$  ir kalibrācijas funkcijas gradients jeb jutība,  $n$  ir mērījumu skaits „tukšam” testa paraugam,  $m$  ir mērījumu skaits testa paraugam,  $t$  – Stjūdentas koeficients  $f = n - 1$  brīvības pakāpēm un ar nozīmību  $\alpha$ . Ir pieņemts, ka „tukšo” paraugu skaits  $n = 10$ , testa paraugu skaits  $m = 1$  un varbūtība pirmā tipa kļūdai  $\alpha = 0,01$  [33].

Noteikšanas robežu ietekmē tādi faktori kā izmantotā aparatūra un metode, mērījumu skaits, kas izmantots tās noteikšanā, un parauga matrica.

Lai varētu kvantitatīvi aprakstīt aparatūras/metodes robežas, izmanto kvantificēšanas robežu (LOQ, no angļu valodas *limit of quantification*). Kvantificēšanas robeža ir mazākā analītiskā elementa koncentrācija, kuru var noteikt no viena parauga, ar kļūdas risku 5%.



Kvantificēšanas robežas  $C_{LOQ}$  noteikšanai var izmantot „tukšo” paraugu izkliedi. Tad to var novērtēt, izmantojot reizināšanas faktoru  $k = 3$ , iegūstot [33]:

$$C_{LOQ} = 9 \frac{s_{blank}}{S}, \quad (1.8)$$

kur attiecīgi  $s_{blank}$  ir „tukšo” paraugu standartnovirze un  $S$  ir kalibrācijas funkcijas gradients jeb jutība.

### 1.1.2. Gaismas avoti atomu absorbcijas spektroskopijā

Spektroskopiskiem mērījumiem, tai skaitā absorbcijas mērījumiem, 19. gs. tika izmantoti nepārtraukta spektra gaismas avoti jeb t.s. „baltā gaisma”. Pārmaiņas notika 1950-tajos gados, kad Alans Valšs saprata, ka tā brīža iespējas neļāva izgatavot pietiekami augstas izšķirtspējas spektrometru, kas ļautu veiksmīgi lietot nepārtraukta spektra gaismas avotus mazu koncentrāciju noteikšanai, un sāka attīstīt līnijaspektra gaismas avotu izmantošanu atomu absorbcijas spektrometros [5, 32].

Lai līnijaspektra gaismas avotu varētu izmantot atomu absorbcijas spektroskopijā, tam ir nepieciešamas noteiktas īpašības [13, 34]:

- 1) šauras un intensīvas spektrālīnijas;
- 2) rezonanses līnijām ir maza reabsorbcija un tās nav pašapgrieztas;
- 3) nepieciešamās līnijas nepārklājas ar citām spektrālīnijām, kā arī to tuvumā nav citas, traucējošas, līnijas;
- 4) starojumam jābūt laikā stabilam;
- 5) vēlams, lai gaismas avots būtu mehāniski izturīgs, ātri iedarbināms optimālajam režīmam un ar ilgu darbības laiku jeb dzīves laiku.

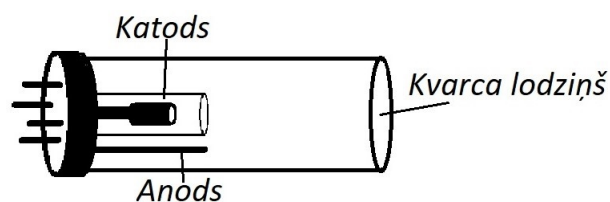
Papildus šiem nosacījumiem, ir noderīgi, ja gaismas avots un tā darbināšanai nepieciešamie elementi ir neliela izmēra un viegli, jo tas ļauj izgatavot nelielas un portablas iekārtas [13, 35].

Šobrīd šim aprakstam vislabāk atbilst trīs veidu gaismas avoti – dobajā katoda lampas (DKL), augstfrekvences bezelektrodu lampas (ABL) un lāzeri. Gaismas avota izvēli ietekmē pētāmais elements un darba mērķi.

#### *Dobajā katoda lampas*

Dobajā katoda lampas ir mirdzislādes caurulē paveids – tās sastāv no doba cilindra (1.5. attēlā), kas papildīts ar inerto gāzi zemā spiedienā ( $\sim 7 - 8$  tori) un kurā ievietots dobs katods un

anods. Katods satur vienu vai vairākus pētāmos elementus. Kā inerto gāzi galvenokārt izmanto neonu (reizēm izmanto arī argonu) [36].



1.5. att. Dobjā katoda lampas shematisks attēls.

Kad elektrodiem tiek pievadīts pietiekami liels spriegums (tipiski lampas darbojas apmēram 300 V sprieguma diapazonā, ar strāvas stiprumu 8 – 15 mA [9]), lampā sākas mirdzizlāde. Elektroni ceļo no katoda uz anodu cauri izlādes zonai un jonizē cilindrā esošās gāzes atomus. Tālāk gāzes joni no katoda virsmas izsit darba elementa atomus, veidojot metāla atomus tvainkus. Vienlaikus tilpumā esošie brīvie elektroni šos metāla atomus ierosina, savukārt ierosinātie atomi, atgriežoties pamatstāvoklī, izstaro emisijas spektru [36].

Pārsvārā tiek izmantotas viena elementa lampas, kad katods izgatavots no viena mērķa elementa savienojumiem. Pieejamas arī vairāku elementu lampas. Vairākelementu lampas gadījumā katods tiek veidots no saderīgu elementu sakausējuma – šo elementu līniju spektri nedrīkst pārklāties. Šādas lampas, piemēram, ir Ca–Mg, Cu–Fe–Ni, Cu–Fe–Mn–Zn utt. Vairākelementu dobajā katoda lampas gadījumā visi tās elementi var tikt noteikti pēc kārtas, nemainot gaismas avotu. Šāds risinājums ļauj samazināt izmaksas par gaismas avotu un paātrināt analīžu veikšanu, tomēr jutība ir zemāka nekā viena elementa dobajā katoda lampu gadījumā [13, 36]. Lielākā daļa šo lampu apvieno 2 – 8 elementus.

Dobajā katoda lampu dzīves laiks galvenokārt atkarīgs no katoda materiāla izturības un bufergāzes daudzuma, un atbilstošos darbināšanas apstākļos var pārsniegt 2000 h [13].

Lai gan daudziem elementiem (Cd, Zn, Tl, Pb) dobajā katoda lampas veiksmīgi tiek izmantotas, tomēr tām piemīt vairāki trūkumi [36]:

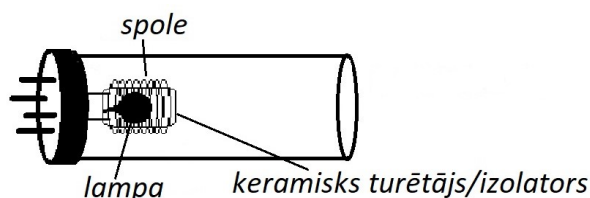
- 1) daudziem elementiem ir zema spektrālīniju intensitāte;
- 2) metālu atomi nogulsņējas uz lampas gala lodziņa, tādā veidā ietekmējot lampas dzīves laiku. Tas ir īpaši izteikti viegli iztvaikojošiem metāliem, kā arsēns, selēns, dzīvsudrabs utt. Šo elementu lampām tipisks dzīves laiks saniedz vien 200–500 stundas [13].

#### *Augstfrekvences bezelektrodu gaismas avoti*

Augstfrekvences bezelektrodu lampas visbiežāk ir neliela izmēra cilindriskas vai sfēriskas formas baloni ar īsāku vai garāku atzarojumu („astīti”). Balons izgatavots no SiO<sub>2</sub> kvarca un

piepildīts ar bufergāzi, kuras spiediens ir aptuveni 2 – 3 tori un pētāmo darba elementu – metālu vai tā sāļi [37]. Augstfrekvences bezelektrodu lampas izgatavo ar, piemēram, kadmija, cinka, dzīvsudraba, arsēna, telūra, selēna, svina, alvas, tallija, antimona, indija, rubīdija, cēzija un bismuta pildījumu. Iespējams veidot arī vairākus elementus saturošas ABL, piemēram, Hg–Cd, Hg–Zn, Hg–Cd–Zn, Se–Te [9] un Hg–Tl [P6]. Bufergāzes funkcija ir palīdzēt ierosināt metāla atomus un jonus un kavēt to mijiedarbību ar gaismas avota sienīnām [10]. Kā bufergāzi izmanto kādu no cēlgāzēm – He, Ne, Ar, Xe vai Kr. Hēlijs viegli difundē cauri sienīnām un ar to pildītām ABL ir īss dzīves laiks [37], tādēļ biežāk izvēlas citas cēlgāzes.

Schematiski ABL un tās ģenerators attēloti 1.6. attēlā. Lampas balons ievietots keramiskā materiāla turētājā, kas ievietots spolē. Pa spoli plūstot maiņstrāvai, tiek ierosināta induktīvi saistīta izlāde. Keramiskais turētājs vienlaikus darbojas kā termoizolators [9]



1.6. att. Schematisks augstfrekvences bezelektrodu lampas un ģenerators attēls.

Augstfrekvences bezelektrodu plazmas ierosmes principi aprakstīti 1.3.1. nodaļā. Parasti tiek izmantota ierosmes frekvence no 27 – 2450 MHz [9, 13], un lampas tiek darbinātas pie 12 līdz 32 V sprieguma [9].

ABL darbību ietekmē dažādi faktori izgatavošanas procesā un darbināšanas laikā. Piemēram, izgatavojot lampas, svarīga ir lampu forma un izmērs, izmantotā kvarca tīrība, inerto gāzu spiediens, kā arī analītiskā elementa daudzums lampā. Savukārt lampas darbināšanas laikā liela nozīme ir tādiem lielumiem, kā ierosmes frekvence, jauda un lampas novietojums ierosmes ģenerators spolē [36].

„Astītē” temperatūra ir zemāka nekā balonā, tādēļ tā palīdz stabilizēt lampas starojumu – termodinamisko procesu rezultātā tajā izgulsnējās „liekais” metāls. Vienlaikus reizēm tieši atzarojuma aizkausēšana palīdz uzlabot lampas darbību, piemēram, padarot starojumu intensīvāku [P8].

Salīdzinot ar DKL, ABL spektrālās līnijas ir šaurākas un ar augstāku intensitāti. ABL ir piemērotākas darbam UV reģionā, kā arī, to uzbūves dēļ, ir iespējams izgatavot labākas lampas tādiem elementiem kā As, Se, Hg, Li, P [36]. Augstāka spektrālīniju intensitāte nodrošina labāku signāla–trokšņa atkarību, kas savukārt ietekmē noteikšanas un kvantificēšanas robežu

AAS [36].

Svarīgi arī, ka ārējo elektrodu izmantošana pagarina lampu dzīves laiku [38, 39].

ABL dzīves laiks ir atkarīgs no lampu izmēra, darba elementa, bufergāzes spiediena un darbināšanas režīma (piemēram, ierosmes ģeneratora jaudas) [40]. Tipisks ABL dzīves laiks ir 2000 – 3000 h [13]. Galvenais lampu ar metāla tvaiku pildījumu darbības beigu cēlonis ir metāla vai bufergāzes izbeigšanās lampas bumbulītī [34]. Pētījumi [11, 34] rāda, ka pārāk maza metāla daudzuma gadījumā lampas strādā ievērojami īsāku laiku. Piemēram, grāmatas [34] autori ir izpētījuši, ka lampu ar mazāk nekā 0,01 mg rubīdija dzīves laiks nesasniedz 1000 h, bet, ja lampās ievietots vairāk nekā 0,03 mg Rb, to dzīves laiks pārsniedz 5000 stundas. Līdzīgs pētījums veikts arī Hg ABL [11], parādot, ka lampas, kuras pildījumā ir 0,5  $\mu\text{g}$  dzīvsudraba, dzīves laiks ir 120 h, bet optimāls Hg daudzums lampā ir vismaz 5  $\mu\text{g}$ . Nedaudz dzīves laiku var pagarināt, izmantojot augstākas frekvences izlādes ierosmē [9]. Dzīves laiku ietekmē arī bufergāzes izvēle – lampām, kuras pildītas ar argonu, dzīves laiks ir garāks nekā tām, kurās kā bufergāze izmantots neons vai hēlijs [37].

### *Lāzeri*

Vēl viens līnijaspektra gaismas avots, kas tiek izmantots atomu absorbcijas spektroskopijā ir lāzers. Tas rada intensīvu stabilu, monohromatisku starojumu, tādējādi izpildot galvenās AAS gaismas avotam izvirzītās prasības [36]. Lāzeri spēj nodrošināt visaugstāko starojuma intensitāti, tādēļ tiek sagaidīts, ka sniedz arī visaugstāko jutību. Diemžēl, tie ir dārgi, un vēsturiski gatavoti, koncentrējoties uz ļoti konkrētiem gaismas viļņa garumiem, kas savukārt var nesakrist ar tiem, kas nepieciešami analizējamo atomu ierosmei.

Šo problēmu risina skanējamo lāzeru attīstīšana. Piemēram, atkarībā no krāsas izvēles, skanējamos krāsu lāzerus var iestādīt darbam ar viļņu garumiem rajonā no 213 – 900 nm [36].

Populārs lāzeru veids AAS ir skanējamie diožu lāzeri. Salīdzinājumā ar krāsvielu lāzeriem tie ir lētāki un stabilāki [41]. Frekvenču modulēšana un dubultošana ļāvusi paplašināt diožu lāzeru pielietojumu, iegūstot viļņu garumus zilajā un tuvajā ultravioletajā reģionā. Tomēr, lai gan diožu lāzeru AAS var izmantot daudzu elementu noteikšanai, tādu elementu, kā As, Pb un Zn noteikšana ar to joprojām nav iespējama [42]. Dzīvsudraba 253,7 nm spektrālīnija mērījumiem ar lāzeru AAS iegūstama ar frekvenču summēšanas metodi, izmantojot diodes ar 375 nm un 784 nm spektrālīniju starojumu [43].

Izmantojot absorbcijas mērījumiem spektrālīnijas, kuru viļņu garumi ir 200 nm rajonā, metodes noteikšanas robeža ir sliktāka, jo frekvenču dubultošanas dēļ palielinās trokšņa attiecība

pret signālu [42].

Var secināt, ka galvenie iemesli ierobežotam lāzeru pielietojumam AAS ir sarežģītas un dārgas konstrukcijas, ierobežots nosakāmo elementu skaits un nepietiekama jutība, izmantojot īsākus viļņu garumus.

#### *Augstas izšķirtspējas nepārtraukta spektra gaismas avota atomu absorbcijas spektroskopija*

Pēdējā laikā attīstās tāds AAS veids kā augstas izšķirtspējas nepārtraukta spektra gaismas avota AAS (*high-resolution continuum-source AAS*, HR-CS AAS) [32]. Tajā par gaismas avotu izmanto uzlabotu nepārtrauktu spektru emitējošu lampu, pretstatā līnijaspektru emitējošajiem gaismas avotiem [33]. Lampa optimizēta darbam tā sauktajā „karstā punkta” režīmā. Šo izlādes veidu raksturo ļoti mazu plazmas laukumiņu parādīšanās katoda virsmas tuvumā, atšķirībā no tipiski izkliedētas loka izlādes formas parastajās ksenona lampās. Šāda lampa nodrošina intensīvu emisijas starojumu 190 – 900 nm rajonā [32]. Papildus tam, metodes jutības uzlabošanai, viļņu garumu selekcijai tiek izmantots pakāpienveida režģis [44].

Tā kā HR-CS AAS izmanto vienu starojuma avotu visiem elementiem, tad tā ir potenciāli izmantojama kā multi-elementu analīzes metode, vienlaikus nosakot vairākus analītus. Šādiem mērījumiem gan ir vairāki ierobežojumi – nepieciešams, lai izvēlēto elementu spektrālīnijas ir pietiekami tuvas [45], turklāt šīm spektrālīnijām jānodrošina laba jutība. Tāpat jāņem vērā elementu termokīmiskās īpašības [46]. Metodes mīnusi ietver augstās izmaksas, kā arī gaismas avotam ir salīdzinoši īss dzīves laiks [13].

#### **1.1.3. Atomizācijas metodes**

Ar atomu absorbcijas spektrometru iespējams noteikt metālu koncentrācijas dažāda veida paraugos – gan gāzē (gaisā), gan šķidrums, gan cietās vielās. Tā kā metode balstās uz gaismas absorbciju, kas notiek gāzveida vidē, šķidru un cietu paraugu gadījumā nepieciešama to apstrāde, lai iegūtu analizējamo elementu atomu tvaikus. Biežāk izmantotās metodes atomu tvaiku iegūšanai ir liesmas vai elektrotermālā atomizācija.

Liesmas atomizācijai paraugs šķidrā formā tiek ievadīts sistēmā, kur to izsmidzina un iegūto pilienu mākonī ar liesmas termisko enerģiju vispirms izžāvē un tad iztvaicē, iegūstot gāzi, kas sastāv no joniem, molekulām un brīviem atomiem [47].

Elektrotermālā atomizācija notiek grafitā ķīvetē, kurā tiek ievadīts paraugs. Īsu augstsprieguma impulsu laikā paraugs tiek iztvaicēts, sadedzināts un atomizēts, katram solim izmantojot attiecīgi augstāku, konkrētam elementam pielāgotu temperatūru [48].

Bez šīm divām izmanto arī dažas specializētas metodes.

### *Hidrīdu atomizācija*

Hidrīdu ģenerācijas metodi parasti izmanto arsēna, antimona, selēna, bismuta u.c. hidrīdu veidojošu elementu noteikšanai, jo ar šo metodi konkrētajiem elementiem var ievērojami uzlabot noteikšanas robežu un samazināt interferences. Metode ietver 4 soļus – pirmkārt, hidrīdu radīšanu pievienojot ķīmiskus reaģentus, otrkārt, ja nepieciešams, tad hidrīdu savākšanu, treškārt, nogādāšanu atomizatorā un, ceturtkārt, hidrīdu sašķelšanu atomos (gāzveida fāzē) [49, 50].

### *Aukstā tvaika metode (atomizācija)*

Aukstā tvaika metode izmantojama tikai dzīvsudraba gadījumā, jo tas ir vienīgais metālliskais elements ar pietiekami lielu tvaiku spiedienu istabas temperatūrā.

Tā ir viena no populārākajām metodēm dzīvsudraba un tā savienojumu noteikšanai ūdenī. Metodes soļi ietver visa paraugos esošā dzīvsudraba pārvēršanu  $Hg^{2+}$  jonos, izmantojot koncentrētas skābes un permanganātu vai bromu (I) hlorīdu. Pēc tam seko Hg jonu redukcija uz atomāro dzīvsudrabu, pievienojot šķīdumam alvas hlorīdu [50, 51]. Tālāk Hg tvaiki nonāk uz zelta amalgāmas, kur tiek koncentrēti, vai uzreiz analizatorā, kur no 253,7 nm līnijas absorbcijas nosaka koncentrāciju. Alternatīvs variants ķīmiskai tvaiku ģenerācijai ir ultraskaņas izmantošana [51].

### *Atomizācija pirolītiskajā kambarī*

Atomizācija, izmantojot pirolītisko kambari, tiek izmantota dzīvsudraba koncentrācijas noteikšanai cietos paraugos. Tās pamatā ir termiska parauga sadedzināšana un dzīvsudraba savienojumu pārvēršana atomārajā dzīvsudrabā [52]. Pirolītiskās iekārtas shēmas piemērs redzams 4. pielikumā, bet metodes praktisks pielietojums aprakstīts 2.3. nodaļā.

#### **1.1.4. Fona korekcijas metodes**

Reālajā dzīvē no lampas nākošo gaismu var absorbēt citu vielu atomi un molekulas, kā arī to var izkliedēt šķīdumā esošas sīkas daļiņas, vai gaisā, piemēram, putekļi. Šo gaismas zudumu sauc par fonu. Ja fona līmenis ir augsts, tas var ietekmēt rezultāta precizitāti, tādēļ ir izdomātas vairākas metodes, kā ar šo efektu cīnīties.

Viena metode ir lietot divus gaismas avotus – katoda lampu un deitērija lampu, kas izstaro nepārtraukta spektra starojumu. Pamīšus mērot abu lampu starojumu, operators var atņemt fona absorbcijas daudzumu no kopējiem rezultātiem, atstājot tikai vajadzīgo. Līdzīgi var rīkoties arī

vienas lampas gadījumā – pamīšus mērot gaismas intensitāti analizējamā elementa klātbūtnē un bez tās [33].

Vēl fona korekcijai var izmantot Zēmana efektu. Izmantojot Zēmana efektu, nav nepieciešams vēl viens gaismas avots. Šajā gadījumā izmanto magnētisko lauku, kurā notiek spektrāl-līniju šķelšanās, un, periodiski mainot gaismas polarizāciju, iegūst divus savstarpēji salīdzināmus signālus [36]. Piemērs Zēmana efekta izmantošanai fona korekcijai AAS plašāk aprakstīts 2.3.1. nodaļā.

## 1.2. Starojums un tā raksturojums

Emisijas spektrāl-līnijas intensitāti  $I_{ik}$  nosaka atomu koncentrācija ierosinātā stāvoklī  $i$  un pārejas varbūtība uz zemāku enerģijas līmeni  $k$ , un to apraksta ar Einšteina formulu [9]:

$$I_{ik} = A_{ik}N_i h\nu_{ik} = A_{ik}N_k N_i h\nu_{ik} \int_0^\infty v(\nu)\sigma_{ki}(\nu)\nu^2 d\nu, \quad (1.9)$$

kur  $N_i$  – atomu koncentrācija ierosinātā stāvoklī  $i$ ,  $A_{ik}$  pārejas varbūtība no stāvokļa  $i$  uz  $k$ ,  $N_k$  – atomu koncentrācija pamatstāvoklī  $k$ ,  $h$  – Planka konstante,  $\nu_{ik}$  – pārejas frekvence,  $\sigma_{ki}$  – atomu ierosmes šķērsriezums,  $v(\nu)$  – elektronu ātrumu sadalījuma funkcija.

Savukārt, atomu koncentrāciju ierosinātā stāvoklī ietekmē atomu koncentrācija pamatstāvoklī, kā arī šos atomus ierosinošo elektronu koncentrācija un temperatūra [34].

### 1.2.1. Absorbcija un emisija, pārejas varbūtības

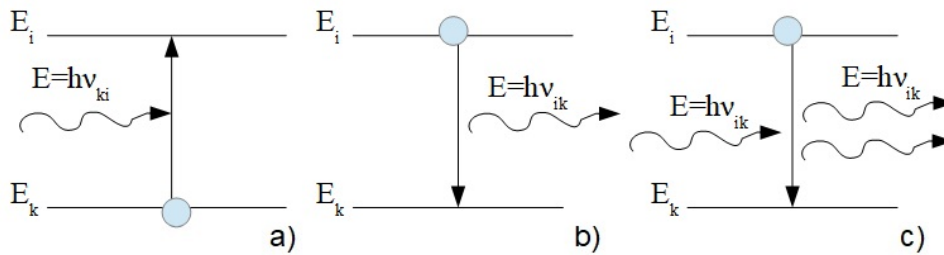
Kad atoms, kas atrodas stāvoklī  $k$  ar enerģiju  $E_k$ , nonāk elektromagnētiskajā laukā ar spektrālās enerģijas blīvumu  $\omega_\nu(\nu)$ , tas var absorbēt fotonu ar enerģiju  $h\nu_{ki}$ , tādā veidā pārceļot atomu līmenī ar augstāku enerģiju –  $E_i = E_k + h\nu_{ki}$  (1.7. a) attēlā).

Šādas absorbcijas pārejas varbūtība  $dP_{ki}^{abs}$  sekundē ir proporcionāla starojuma lauka spektrālās enerģijas blīvumam  $\omega_\nu(\nu) = n(\nu)h\nu$ , kur  $n(\nu)$  ir fotonu  $h\nu$  skaits tilpuma vienībā frekvences intervālā  $\Delta\nu = 1s^{-1}$  [31]:

$$\frac{dP_{ki}^{abs}}{dt} = B_{ki}\omega_\nu(\nu). \quad (1.10)$$

Proporcionalitātes koeficients  $B_{ki}$  ir Einšteina absorbcijas koeficients.

Līdzīgi starojuma laukā var nonākt atomi, kas atrodas ierosinātā stāvoklī  $i$  ar enerģiju  $E_i$ . Sadursmē ar starojuma laukā esošu fotonu tie var izstarot vēl vienu fotonu ar enerģiju  $h\nu_{ik} = E_i - E_k$ , tādā veidā nonākot zemākā stāvoklī  $E_k$  (1.7. c) attēlā). Šo procesu sauc par inducēto



1.7. att. Emisijas–absorbcijas principu shēma: a) absorbcija; b) spontānā emisija; c) inducētā emisija.

jeb stimulēto emisiju. Absorbētais un izstarotais fotons ir koherenti, tiem ir viens izplatīšanās virziens.

Emisijas procesa rezultātā atoma enerģija samazinās par  $\Delta E$ , bet starojuma lauka enerģija pieaug par šo pašu lielumu. Inducētās emisijas varbūtība  $dP_{ik}^{in.em.}$  sekundē ir analoga absorbcijas varbūtībai [31]:

$$\frac{dP_{ik}^{in.em.}}{dt} = B_{ik}\omega_\nu(\nu), \quad (1.11)$$

kur  $B_{ik}$  ir Einšteina koeficients inducētajai emisijai.

Ierosināts atoms var enerģiju atdot arī spontāni (1.7. b) attēlā). Šādu procesu sauc par spontāno emisiju. Atšķirībā no inducētās emisijas, spontānās emisijas gadījumā fotons var tikt emitēts jebkurā virzienā. Spontānās emisijas  $dP_{ik}^{sp.em.}$  varbūtība sekundē ir [31]:

$$\frac{dP_{ik}^{sp.em.}}{dt} = A_{ik}, \quad (1.12)$$

kur  $A_{ik}$  ir Einšteina koeficients spontānajai emisijai.

Līdzsvara apstākļos atomu, kas atrodas enerģijas līmenī  $E_i$ , koncentrācija  $N_i$  un atomu, kas atrodas enerģijas līmenī  $E_k$ , koncentrācija  $N_k$  laikā nemainās. Tas nozīmē, ka absorbcijas notikumu skaitam laika vienībā jābūt vienādam ar kopējo emisijas notikumu skaitu laika vienībā, un visi trīs Einšteina koeficienti ir saistīti savā starpā ar izteiksmi [31, 53]:

$$B_{ki}\omega_\nu(\nu)N_k = (B_{ik}\omega_\nu(\nu) + A_{ik})N_i. \quad (1.13)$$

Vienlaikus, plazmai atrodoties termodinamiskajā līdzsvarā, koncentrāciju  $N_i/N_k$  attiecība pakļaujas Bolcmaņa sadalījumam [31, 53]:

$$\frac{N_i}{N_k} = \frac{g_i}{g_k} e^{(-\frac{E_i-E_k}{k_B T})} = \frac{g_i}{g_k} e^{(-\frac{h\nu}{k_B T})}, \quad (1.14)$$

kur  $g_i$  un  $g_k$  ir statistiskie svāri,  $h\nu$  ir fotona enerģija,  $k_B$  ir Bolcmaņa konstante,  $T$  ir temperatūra. Statistiskos svarus stāvoklim ar enerģiju  $E$  un kopējā leņķiskā momenta kvantu skaitli  $J$  izsaka



kā  $g = 2J + 1$ .

Apvienojot 1.13. un 1.14. izteiksmes, iegūst vienādojumu spektrālās enerģijas blīvumam  $\omega_\nu(\nu)$ :

$$\omega_\nu(\nu) = \frac{A_{ik}/B_{ik}}{(g_k/g_i)(B_{ki}/B_{ik})e^{h\nu/k_B T} - 1}. \quad (1.15)$$

Spektrālās enerģijas blīvumu termiskajam starojumam apraksta arī Planka formula [31]:

$$\omega_\nu(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{(e^{h\nu/k_B T} - 1)}. \quad (1.16)$$

Tā kā vienādojumi 1.15. un 1.16. apraksta vienu un to pašu starojuma lauku pie visām temperatūras vērtībām, tos pielīdzinot, var iegūt pārejas varbūtību savstarpējo saistību [31]:

$$B_{ik} = \frac{g_k}{g_i} B_{ki}, \quad (1.17a)$$

$$A_{ik} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{ik}. \quad (1.17b)$$

Spontānās emisijas varbūtība  $A_{ik}$  ir saistīta ar ierosināta stāvokļa  $i$  dzīves laiku  $\tau_i$  [31, 54]:

$$A_{ik} = \frac{1}{\tau_i}, \quad (1.18a)$$

$$\tau_i = \frac{1}{\sum A_{ik}}, \quad (1.18b)$$

kur  $\sum A_{ik}$  ir kopējā spontānās emisijas varbūtība.

Einšteina koeficienti  $B_{ki}$  un  $A_{ik}$  ir saistīti arī ar oscilatoru stiprumiem pārejai  $k \rightarrow i$  [54]:

$$f_{ki} = \frac{1}{\pi e^2} m_e h \nu_{ki} B_{ki} = \frac{g_i}{g_k} \frac{m_e c^3}{8\pi^2 e^2 \nu_{ki}^2} A_{ik}, \quad (1.19)$$

kur  $e$  ir elektrona lādiņš,  $m_e$  ir elektrona masa,  $h$  ir Planka konstante,  $\nu_{ki}$  ir pārejai atbilstošā frekvence,  $g_i$  un  $g_k$  ir atbilstošo līmeņu statistiskie svāri.

Izsakot no 1.19. izteiksmes spontānās pārejas varbūtību  $A_{ik}$ , aizvietojojot frekvenci  $\nu$  ar viļņa garumu  $\lambda$  un aizstājot konstantes ar to skaitliskajām vērtībām, iegūst vienādojumu:

$$A_{ik} = 6,66 \cdot 10^{13} \frac{g_k}{g_i} \frac{1}{\lambda^2} f_{ki}, \quad (1.20)$$

ar nosacījumu, ka viļņa garums  $\lambda$  dots nanometros un pārejas varbūtības  $A_{ik}$  mērvienība ir  $s^{-1}$ .

### 1.2.2. Spektrālīniju profili

Spektrālīniju kontūri ir nozīmīgs informācijas avots plazmas diagnostikā, jo to formu nosaka dažādi plazmā notiekošie procesi [55]. Šo procesu rezultātā notiek arī spektrālīniju paplašināšanās.

Galvenie paplašinājuma veidi ir dabīgais paplašinājums, Doplera paplašinājums, Van der Vālsa paplašinājums, sadursmju paplašinājums un rezonanses paplašinājums. Doplera paplašinājums saistīts ar atomu kustību gāzē, un matemātiski to apraksta Gausa funkcija. Līniju formu, ko veido dabīgais, rezonanses un sadursmju paplašinājumi, apraksta Lorenca funkcija.

Augstfrekvences bezelektrodu lampās dominē Doplera un Lorenca paplašinājumi [39].

#### Dabīgais līnijas paplašinājums

Ierosināti atomi pēc noteikta laika brīža atgriežas zemākā enerģijas līmenī, pat tad, ja nenotiek mijiedarbība ar citiem atomiem vai molekulām. Tipisks dzīves laiks ierosinātiem stāvokļiem ir ar kārtu  $10^{-9}$  līdz  $10^{-8}$  s [32]. Pēc tam atoms izstaro fotonu un relaksējas zemākā stāvoklī, kas rezonanses gadījumā ir pamatstāvoklis. No Heizenberga nenoteiktības principa izriet, ka galīgs dzīves laiks rada enerģijas nenoteiktību [32]:

$$\Delta E \geq \frac{h}{2\pi\Delta t} = \frac{h}{2\pi\tau}, \quad (1.21)$$

kur  $\Delta t = \tau$  – stāvokļa dzīves laiks.

Tā kā pāreja saistīta ar fotona enerģiju  $E = h\nu_0$ , arī fotona frekvencei ir nenoteiktība [32]:

$$\Delta\nu = \frac{\Delta E}{h} \geq \frac{1}{2\pi\tau}. \quad (1.22)$$

Frekvences nenoteiktība rada spektrālīnijas paplašināšanos, ko var aprakstīt ar Lorenca funkciju [32]:

$$L(\nu - \nu_0) = \frac{\Delta\nu_L/\pi}{4(\nu - \nu_0)^2 + \Delta\nu_L^2}, \quad (1.23)$$

kur  $\nu_0$  ir centrālā frekvence,  $\Delta\nu_L$  – spektrālīnijas pusplatums (angliski FWHM – *full width half maximum*). Tā kā Lorenca funkcija ietver spektrālīnijas formas paplašināšanos dabīgā paplašinājuma ( $\Delta\nu_{dab}$ ), rezonanses paplašinājuma ( $\Delta\nu_{rez}$ ) un sadursmju paplašinājuma ( $\Delta\nu_{mij}$ ) dēļ, tad tās pusplatums izsakāms kā pārējo summa [32]:

$$\Delta\nu_L = \Delta\nu_{dab} + \Delta\nu_{rez} + \Delta\nu_{mij}. \quad (1.24)$$

Izmantojot sakarību [32]

$$\Delta\lambda_L = \left(\frac{\lambda^2}{c}\right) \cdot \Delta\nu_L, \quad (1.25)$$

iegūst dabīgo spektrālīnijas pusplatumu viļņu garuma vienībās  $\Delta\lambda_L$ . Atbilstošais intensitāšu sadalījums atkarībā no viļņu garuma uz laukumu normētam profilam ir [32]:

$$I_L(\lambda) = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta\lambda_L}{(\lambda-\lambda_0)^2 + \left(\frac{\Delta\lambda_L}{2}\right)^2}, \quad (1.26)$$

kur  $\lambda_0 = c/\nu_0$ , un līnijas pusplatums  $\Delta\lambda_L$

$$\Delta\lambda_L = \frac{\lambda^2}{2\pi c\tau} \quad (1.27)$$

ir rezultējošais Lorencas profila pusplatums.

Rezonanses līniju gadījumā elektronu dzīveslaiks ierosinātajos stāvokļos ir dažas nanosekundes, tādēļ  $\Delta\lambda_L$  ir apmēram 0,01 pikometri. Salīdzinājumā ar citiem spektrālīnijas paplašinājumiem, tas ir ļoti mazs, un tādēļ to var neņemt vērā [32].

### *Doplera paplašinājums*

Atomu emisijas un absorbcijas spektrālīniju paplašinājumu ietekmē to kustība. Zema spiediena plazmā spektrālīniju paplašinājumam noteicošais ir Doplera efekts, ko netieši raksturo izstaroto atomu temperatūra. Ja atomi ir termodinamiskajā līdzsvarā, tad to ātrumu sadalījums atbilst Maksvela sadalījumam, un intensitāšu sadalījumu  $I_D(\nu)$  apraksta ar Gausa profilu [32]:

$$I_D(\nu - \nu_0) = I_0 \exp \left[ -4 \ln 2 \left( \frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_D} \right)^2 \right], \quad (1.28)$$

kur  $\Delta\nu_D$  ir Gausa profila pusplatums,  $I_0 \equiv I(\nu_0)$ ,  $\nu$  – frekvence,  $\nu_0$  – spektrālīnijas centrālā frekvence.

Gausa pusplatumu viļņu garuma vienībās  $\Delta\lambda_D$  izsaka kā:

$$\Delta\lambda_D = 2\sqrt{2 \ln 2} \lambda_0 \sqrt{\frac{k_B T}{c^2 m}}, \quad (1.29)$$

kur  $\lambda_0$  – centrālais viļņa garums,  $k_B$  ir Bolcmaņa konstante,  $T$  – temperatūra,  $c$  – gaismas ātrums, bet  $m$  – atomu masa.

Aizstājot konstantes ar to skaitliskajām vērtībām, izsakot no atomu masas  $m$  molmasu  $M$  (g/mol) un sareizinot, iegūst izteiksmi, kuru var izmantot spektrālīnijas Gausa pusplatuma noteikšanai, ja zināma plazmas temperatūra, un temperatūras noteikšanai, ja zināms spektrālī-

nijas Gausa pusplatums:

$$\Delta\lambda = 7,16 \cdot 10^{-7} \lambda_0 \sqrt{\frac{T}{M}}. \quad (1.30)$$

*Foigta funkcija*

Novērojamais spektrālīnijas profils nav nedz tīrs Lorenca, nedz Gausa sadalījums, bet gan abu funkciju kombinācija.

Pieņemot, ka procesi, kas veido Gausa un Lorenca līniju profilus, notiek vienlaicīgi, līnijas formu veido abu formu kompozīcija, ko apraksta Foigta funkcija [31, 32]:

$$V(a, \omega) = \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{(-z^2)} dz}{a^2 + (\omega - z)^2}, \quad (1.31)$$

kur  $a = \frac{\Delta\nu_L}{\Delta\nu_G} \sqrt{\ln 2}$  ir konstante,  $\omega = \frac{2(\nu - \nu_0) \cdot \sqrt{\ln 2}}{\Delta\nu_G}$ ,  $z = \frac{(\nu - \nu') \sqrt{\ln 2}}{\Delta\nu_G}$ ,  $\nu' = \nu_0(1 + v_z/c)$ , kur  $v_z$  ir atomu ātruma komponente.

*Aparatūras funkcija*

Līdztekus plazmā notiekošajiem procesiem, līniju profilu formu ietekmē arī spektru reģistrēšanai izmantotā aparatūra (spektrometrs), kuras ietekmi apraksta ar aparatūras funkciju.

Augstas temperatūras un blīvās plazmās aparatūras funkcijas platums ir daudz mazāks nekā spektrālīniju platums, tādēļ to var neņemt vērā. Savukārt, zemas temperatūras plazmā, kāda sastopama ABL, aparatūras funkcijas platums ir salīdzināms ar līnijas eksperimentālā profila platumu, tādēļ, lai novērtētu līnijas patieso formu un platumu, nepieciešams atdalīt aparatūras funkciju [56].

Izmērītais spektrālīnijas profils  $f(x)$  ir aparāta funkcijas kontūra  $f'(x)$  un reālā līnijas kontūra  $f''(x)$  kompozīcija, un to var aprakstīt ar šādu izteiksmi [55]:

$$f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f''(x - y) f'(y) dy + \zeta(x), \quad (1.32)$$

kur  $\zeta(x)$  – funkcija, kas apraksta gadījuma kļūdas.

Lai noteiktu spektrālīnijas reālo profilu  $f''(x)$ , nepieciešams risināt apgriezto uzdevumu. Apgrieztā uzdevuma risināšana ar Tihonova regularizācijas metodi aprakstīta, piemēram, [56] un [57]. Izmantojot Tihonova regularizācijas algoritmu, sākotnējā izteiksme 1.32. pārveidojas par funkcionālu minimizācijas uzdevumu. Un tādā gadījumā spektrālīnijas reālā profila aprēķināšanai meklē minimumu šādam funkcionālim [56]:

$$M_\alpha[y, \tilde{f}] = \left\| \tilde{A}y - \tilde{f} \right\|_F^2 + \alpha \Omega[y], \quad (1.33)$$

kur  $\alpha > 0$  regularizācijas parametrs,  $\|\tilde{A}y - \tilde{f}\|_F^2$  – skaitlis, kas raksturo nesakritību,  $\Omega$  – stabilizējošais funkcionālis.

### 1.2.3. Pašabsorbcija

Spektrālīniju formai ir liela nozīme, jo, palielinoties spektrālīniju platumam, mainās absorbcijas šķērsgriezums un attiecīgi atomu absorbcijas metodes jutība.

Zema spiediena plazmā viens no galvenajiem spektrālīnijas formu ietekmējošiem faktoriem ir pašabsorbcija, jo tās rezultātā spektrālīnijas kļūst platākas [39].

Pirms rezonanses starojums var izkļūt no gaismas avota, tam noteiktu ceļa daļu jāpārvieto avota iekšienē. Šī ceļa veikšanas laikā pastāv varbūtība, ka pamatstāvoklī esošie atomi var absorbēt starojumu, tādējādi, emitētais starojums var tikt vairāk vai mazāk vājināts. Pašabsorbcijas process ir ļoti atkarīgs no metāla atomu sadalījuma pamata un ierosinātos stāvokļos [9].

Atomu sadalījumu lampas tilpumā nosaka daudzi faktori: elektronu un atomu koncentrācija, sienīņu temperatūra u.c. Ir teorētiski aprēķināts, ka atomi ierosinātos stāvokļos vairāk koncentrējas netālu no lampas sienām, bet pamata stāvoklī – tieši pie sienām. Inertu gāzu gadījumā sadalījums ir homogēnāks. Inertās gāzes atomi palīdz uzsākt izlādi, bet tiem nav tiešas ietekmes uz pašabsorbciju [9].

Darba elementa tvaiku atomu koncentrāciju nosaka metāla temperatūra. Piesātināto tvaiku spiedienu  $P$  nosaka no formulas [9]:

$$P = e^{(A + \frac{B}{T})}, \quad (1.34)$$

kur  $A$  ir empīriski nosakāma konstante un  $B$  ir iztvaicēšanas enerģija (enerģija, kas vajadzīga, lai elementu pārnestu no kondensāta gāzes fāzē).

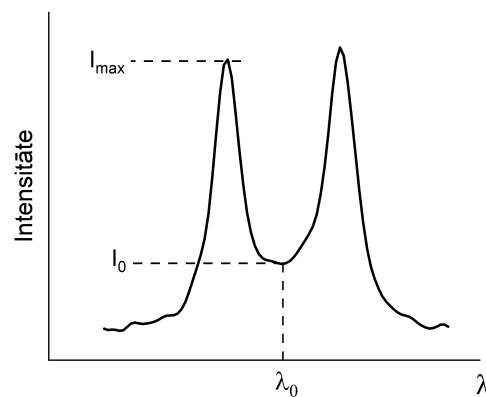
Temperatūru var regulēt, speciāla dizaina lampām izmantojot termostatu, kas kontrolē metāla temperatūru, un tādējādi metāla tvaiku spiedienu lampā.

Pašabsorbcija ietekmē spektrālīnijas formu, paplašinājumu un intensitāti. Spektrālīnijas robežās absorbcija ļoti mainās atkarībā no frekvences. Līdzīgi kā lielākā varbūtība emisijai ir spektrālīnijas centrā, arī absorbcija ir visvarbūtīgākā spektrālīnijas centrā. Ja absorbcija spektrālīnijas centrā ir daudz lielāka nekā absorbcija spektrālīnijas ”spārnos”, tad attiecīgi arī intensitāte spektrālīnijas centrā ir mazāka. Lielākas pašabsorbcijas rezultātā novēro pašapgriešanos – intensitātes iekritienu spektrālīnijas centrā.

Galvenais apgriešanās cēlonis ir temperatūras un līdz ar to atomu koncentrāciju starpība

starp plazmas centru un malu. Pie ārējām sienām atomu blīvums ir lielāks nekā plazmas centrā, jo temperatūra pie sienām ir mazāka [58].

Pašabsorbcijas raksturošanai var izmantot pašabsorbcijas koeficientu  $I_{max}/I_0$ , kas izteikts kā spektrālīnijas maksimālās intensitātes  $I_{max}$  attiecība pret intensitāti spektrālīnijas centrā  $I_0$  (1.8. attēlā). Ja pašabsorbcijas koeficients ir vienāds ar 1, tad pašabsorbcija netiek novērota. Ja koeficients ir lielāks par 1, tad parādās pašabsorbcija, un, jo lielāks pašabsorbcijas koeficients, jo lielāka pašabsorbcija novērojama.



1.8. att. Pašabsorbētas spektrālīnijas piemērs ar atzīmētām pašabsorbcijas koeficienta  $I_{max}/I_0$  noteikšanai izmantotajām intensitāšu  $I_{max}$  un  $I_0$  vērtībām.

#### 1.2.4. Plazmas temperatūras noteikšana

Svarīgs parametrs plazmas diagnostikā un praktiskā izmantošanā ir tās temperatūra [53]. Plazmā notiekošo procesu aprakstam izšķir vairākas temperatūras – kinētisko (elektronu, jonu un atomu), ierosmes, jonizācijas, svārstību un rotācijas temperatūras [59]. Atomu kinētisko temperatūru bieži sauc par gāzes temperatūru, un pieņem, ka termodinamiskā līdzsvara gadījumā tā ir vienāda ar rotācijas temperatūru [53].

##### Temperatūras noteikšana no Doplera paplašinājuma

Temperatūras noteikšanai pastāv dažādas metodes. Plaši pazīstama spektroskopiska metode neinvazīvai gāzes temperatūras noteikšanai ir spektrālīniju Doplera paplašinājuma mērīšana. Tā ietver līniju profilu uzņemšanu ar augstas izšķirtspējas spektrometru (piemēram, Fabrī-Pero interferometru vai Furjē transformāciju spektrometru), un līniju kontūru nelineāru modelēšanu, risinot apgriezto uzdevumu, izmantojot 1.32. vienādojumu [39, 60].

Kad zināma spektrālīnijas reālā forma, temperatūras noteikšanai var izmantot 1.30. vienādojumu, izsakot no tā temperatūru  $T$ :

$$T = M \left( \frac{\Delta\lambda_D}{\lambda_0} \frac{1}{7,16 \cdot 10^{-7}} \right)^2, \quad (1.35)$$

kur  $M$  – gāzes molmasa,  $\Delta\lambda_D$  – spektrālīnijas Gausa pusplatums,  $\lambda_0$  – spektrālīnijas centrālais viļņa garums.

*Temperatūras noteikšana, izmantojot Bolcmaņa sadalījumu pa rotācijas līmeņiem*

Vēl viena populāra metode temperatūras noteikšanai plazmā ir viena elementa vienas rotācijas vai svārstību sērijas intensitāšu, kas pakļaujas Bolcmaņa sadalījumam, izmantošana [53, 61–63].

Lai temperatūras noteikšanai izmantotu rotācijas spektrālīniju intensitāšu sadalījumu, nepieciešams, lai izpildās vairāki nosacījumi – plazmai jābūt lokālā termodinamiskā līdzsvarā, izmantotajām spektrālīnijām jābūt optiski šaurām, un tās nedrīkst būt pašabsorbētas [61].

Bolcmaņa sadalījuma gadījumā spektrālīniju intensitātes saistību ar plazmas temperatūru raksturo [53]:

$$I_{ik}(\lambda) = N_0 A_{ik} \frac{hc g_i}{\lambda_{ik}} \frac{\exp(-\frac{E_i}{k_B T})}{Z(T)}, \quad (1.36)$$

kur  $h$  – Planka konstante,  $c$  – gaismas ātrums vakuumā,  $\lambda_{ik}$  – pārejas viļņa garums,  $A_{ik}$  – pārejas varbūtība,  $N_0$  ir kopējā atomu koncentrācija izvēlētajam elementam,  $E_i$  ir enerģija līmenim  $i$ ,  $g_i$  ir līmeņa  $i$  statistiskie svāri,  $T$  ir temperatūra un  $Z(T)$  – attiecīgā elementa normēšanas funkcija (atkarīga no līmeņu apdzīvotības un temperatūras).

Pārgrupējot 1.36. izteiksmes locekļus un logaritmējot tās abas puses, iegūst izteiksmi:

$$\ln \left( \frac{I_{ik}(\lambda) \lambda_{ik}}{g_i A_{ik}} \right) = \ln \left( \frac{N_0 hc}{Z(T)} \right) - \frac{E_i}{k_B T}. \quad (1.37)$$

Izteiksmes kreisās puses lielumu  $\frac{I_{ik}(\lambda) \lambda_{ik}}{g_i A_{ik}}$  sauc par reducēto intensitāti, bet pati izteiksme parāda, ka logaritms no reducētās intensitātes ir lineāra funkcija no attiecības  $-\frac{E_i}{T}$ .

Iegūto reducētās intensitātes logaritmu var grafiski attēlot atkarībā no enerģijas  $E_i$ , iegūstot punktus, kurus, Bolcmaņa sadalījuma gadījumā, var aproksimēt ar taisni. Šos grafikus sauc par puslogaritmiskajiem jeb Bolcmaņa grafikiem un pašu metodi temperatūras noteikšanai reizēm dēvē par Bolcmaņa grafiku metodi (*Boltzmann plot method*). No šīs taisnes slīpuma koeficienta iespējams izrēķināt temperatūru  $T$ .

Viena no iespējām noteikt temperatūru ar šo metodi ir, izmantojot OH radikāļa t.s. Meinelā pāreju ( $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ ; svārstību līmeņiem  $\nu' = \nu'' = 0$ ) – rotācijas joslu pie 306,4 nm. Ir izpētīts, ka OH radikālis plazmā veidojas jau pie ļoti nelielām ūdeņraža koncentrācijām [63]. Tādos gaismas avotos kā augstfrekvences bezelektrodu lampas OH radikāļa veidošanās saistīta ar lampu sieniņu veidojošā kvarca sastāvā esošo skābekli un ūdeņradi, kas lampā nonāk izgata-

vošanas procesā [64].

Pārrakstīsim 1.36. izteiksmi citādāk, izmantojot decimāllogaritmu un enerģiju pārveidojot uz  $[\text{cm}^{-1}]$ :

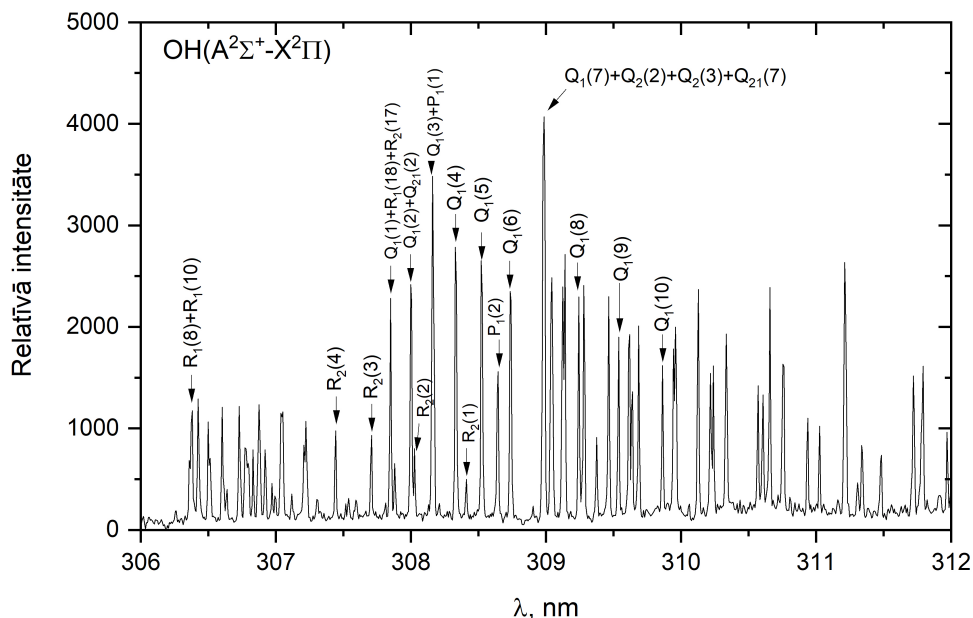
$$\lg \left( \frac{I_{ik}(\lambda)\lambda_{ik}}{g_i A_{ik}} \right) = \lg \left( \frac{N_0 h c}{Z(T)} \right) - \frac{h c E_i}{k_B T} \cdot \lg(e). \quad (1.38)$$

Ņemot vērā, ka OH radikālis ir homonukleāra molekula, kurai statistiskie svāri  $g_i = 1$ , un ievietojot 1.38. izteiksmē konstanšu vērtības, iegūst sakarību temperatūras noteikšanai [54, 59]:

$$\lg \left( \frac{I\lambda}{A} \right) = \lg(C) - \frac{0,625 E_{rot}}{T^{rot}}, \quad (1.39)$$

kur  $C = \frac{N_0 h c}{Z(T)}$  ir konstante.

OH radikāļa ( $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ ) molekulārās rotācijas joslas spektrs pie 306,4 nm ar daļēji atšifrētām P, Q un R zaru spektrālīnijām redzams 1.9. attēlā. Lai spektrālīnijas varētu izmantot temperatūras noteikšanai, nepieciešams, lai tās būtu pietiekami intensīvas un nepārklātos ar citām spektrālīnijām. Šiem nosacījumiem vislabāk atbilst  $Q_1$  zara spektrālīnijas ar  $J = 4-6$  un  $8-10$ .



1.9. att. OH radikāļa ( $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ ) spektrālā josla pie 306,4 nm (adaptēts no P11).

Attiecīgi temperatūras aprēķinam no OH radikāļa ( $A-X$ ) rotācijas joslas (0-0)  $Q_1$  zara nepieciešamie dati uzskaitīti 1.1. tabulā.



1.1. tabula.

OH radikāļa (A–X) rotācijas joslas (0–0) izmantoto spektrālīniju pārejas parametri [65,66].

Spektrālīnija	$\lambda$ , nm	E, $\text{cm}^{-1}$	A, $10^8 \text{ s}^{-1}$
Q <sub>1</sub> (4)	308,328	32779	33,7
Q <sub>1</sub> (5)	308,517	32948	42,2
Q <sub>1</sub> (6)	308,734	33150	50,6
Q <sub>1</sub> (8)	309,239	33652	67,5
Q <sub>1</sub> (9)	309,534	33952	75,8
Q <sub>1</sub> (10)	309,859	34283	84,1

### 1.3. Augstfrekvences bezelektrodu izlādes ierosme un veidi

#### 1.3.1. Bezelektrodu izlādes ierosme

Bezelektrodu izlādes ierosme notiek ar ārējo elektrodu palīdzību. Atkarībā no ierosmes shēmas var iegūt induktīvi vai kapacitatīvi saistītu izlādi [39]. Augstfrekvences bezelektrodu izlādi ierosina ar mainīgu elektrisko lauku ar frekvenci 10 – 3000 MHz [13].

Augstfrekvences bezelektrodu lampās esošā plazma ir zemas temperatūras, daļēji jonizēta un atrodas lokālā termodinamiskā līdzsvarā.

Lai uzsāktu ierosmi, avots tiek ievietots augstfrekvences ģeneratora spolē, kas rada mainīgu elektromagnētisko lauku. Elektriskajam laukam gāzē pārsniedzot noteiktu vērtību, elektroni ir ieguvuši pietiekami lielu enerģiju, kas ir pietiekama atomu jonizācijai un ierosmei. Tā rezultātā lampā sākas izlāde. Sākumā ierosme notiek un izlāde novērojama bufergāzē [10]:



Šeit un tālāk:  $A$  – neierosināts bufergāzes (cēlgāzes) atoms;  $A^*$  – ierosināts bufergāzes atoms;  $e^-$  – elektrons;  $Me$ ,  $Me^*$  – neierosināts un ierosināts metāla atoms;  $Me^+$ ,  $Me^{+*}$  – neierosināts un ierosināts metāla jons.

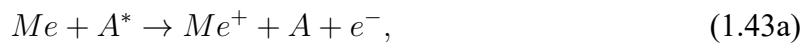
Bufergāzes plazma paaugstina temperatūru lampā, vienlaikus palielinot metāla atomu tvaiku koncentrāciju, līdz sākas ierosme un augstfrekvences izlāde metāla tvaikos:



Turpinot paaugstināt temperatūru, pieaug metāla tvaiku spiediens un biežākas kļūst otrā veida sadursmes un pakāpeniskā ierosme. Vienlaicīgi tiek novērota cēlgāzes spektrālo līniju starojuma intensitāšu krišanās (kas norāda uz metāla atomu sadursmēm ar gāzes atomiem, ar tam sekojošu metāla ierosmi):



Ja daļiņām, kas saduras ar metāla atomiem, ir pietiekami daudz enerģijas, var notikt metāla atomu jonizācija:



### 1.3.2. Bezelektrodu izlādes veidi

Ir zināmi vismaz divi bezelektrodu izlādes veidi:  $E$ -izlāde, saukta arī par priekšizlādi un  $H$ -izlāde jeb riņķveida izlāde.

$E$ -izlāde ierosinās elektriskajā laukā un to nodrošina potenciāls lauks ar intensitāti  $\vec{E}_p = -grad\varphi$ , savukārt  $H$ -izlāde ierosinās magnētiskajā laukā un to uztur virpuļveida elektriskais lauks, kura intensitāte  $\vec{E}_v = -\frac{\delta\vec{A}}{\delta t}$  [34, 37]. Reālā izlādē abi elektriskie lauki pastāv vienlaicīgi un rezultējošo elektrisko lauku apraksta vienādojums:

$$\vec{E} = -grad\varphi - \frac{\delta\vec{A}}{\delta t}, \quad (1.44)$$

kur  $\vec{A}$  – lauka vektorpotenciāls,  $\varphi$  – skalārs potenciāls. Parasti  $|grad\varphi| > \left|\frac{\delta\vec{A}}{\delta t}\right|$ , tādēļ sākumā iedegas  $E$ -izlāde, bet, palielinoties elektronu koncentrācijai (līdz pat  $3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ), novēro  $H$ -izlādes aizdegšanos [37].  $E$ -izlāde ir vieglāk ierosināma ar plašāka diapazona jaudu un spiedienu nekā  $H$ -izlāde [9].

Inducētā un skalārā elektriskā lauka intensitāšu stiprumu attiecību izlādes cilindrā raksturo vienādojums [9]:

$$\frac{E_v}{E_p} = \left(\frac{\nu \cdot r}{c}\right)^2 = \left(\frac{r}{\lambda_{EM}}\right)^2, \quad (1.45)$$

kur  $\nu$  – ierosinošā elektromagnētiskā lauka frekvence,  $c$  – gaismas ātrums,  $r$  – cilindra rādiuss,  $\lambda_{EM}$  – viļņa garums.

### 1.3.3. Pašmodulācija

Daļā gaismas avotu, tajos notiekošo procesu dēļ, pieaugot pieliktajai ierosmes ģenerators jaudai, starojums pāriet pašmodulācijas režīmā – tā emisijas intensitāte laikā periodiski mainās – pieaug un samazinās.

Pašmodulācijas procesu var iedalīt divās fāzēs – minimuma fāzē un maksimuma fāzē, kas periodiski savstarpēji mainās.

Maksimuma fāzē gaismas avots ir spožs, tās laikā notiek augstas intensitātes riņķveida

izlāde. Maksimuma fāzes beigās iezīmē straujš intensitātes kritums. To var skaidrot ar brīvo elektronu enerģijas izmaiņām. Pieaugot gāzes temperatūrai, palielinās arī lampā esošo elementu tvaiku spiediens. Tā rezultātā arvien biežāk notiek elektronu sadursmes ar šo elementu atomiem un molekulām, tos ierosinot un jonizējot, līdz kādā brīdī elektroni vairs nespēj uzkrāt pietiekami daudz enerģijas, lai šos procesus turpinātu, un tas noved pie starojuma emisijas intensitātes krišanās un sākas minimuma fāze [37, 67].

Minimuma fāzi raksturo zemas intensitātes darba elementa un bufergāzes starojums. Viena no teorijām ir, ka tās laikā starojums pāriet  $E$ -izlādē [37]. Plazmai atdziestot, daļiņu koncentrācija lampas tilpumā samazinās, attiecīgi elektroni ar tām mazāk mijiedarbojas un spēj iegūt pietiekamu paātrinājumu, lai ierosmes process atsāktos. Novērojama pakāpeniska pāreja maksimuma fāzē.

Pašmodulācijas laikā intensitātes svārstības ir periodiskas, tādēļ iespējams aprēķināt pašmodulācijas periodu  $T$ :

$$T = \frac{t}{n}, \quad (1.46)$$

kur  $n$  ir pilno pašmodulācijas ciklu skaits mērījumu laikā un  $t$  ir pilno ciklu mērījumu laiks.

Darbā apskatīta pašmodulācija arsēna ABL, bet šo procesu var novērot arī ABL ar tādiem pildījumiem kā  $TlI_2$  [64],  $BiI_3$  [67] un [K17],  $SnCl_2$  [K17],  $Se$  [K18].

Darbā [68] aprakstīta jodu un hloru saturošu metāla sāļu ietekme uz ABL starojuma stabilitāti. Molekulu disociācijas un fotoķīmisku procesu rezultātā veidojas negatīvi joni, kuriem sasniedzot noteiktu daudzumu, neitrālo atomu un molekulu jonizācijas biežums samazinās, un notiek izlādes pāreja no  $H$ -izlādes  $E$ -izlādē.

## 1.4. Dzīvsudrabs

### 1.4.1. Vispārīgs raksturojums

Dzīvsudrabs (Hg) ir sudrabkrāsas smagais metāls. No citiem metāliem dzīvsudrabs atšķiras ar zemo kušanas temperatūru ( $-38,83$  °C), kā arī tam ir augsts tvaiku spiediens istabas temperatūrā ( $20$  °C temperatūrā  $P = 1,73 \cdot 10^{-1}$  Pa =  $1,30 \cdot 10^{-3}$  mmHg). Ķīmisko elementu periodiskajā tabulā Hg atrodams ar kārtas skaitli 80, tā relatīvā atommasa ir 200,59 u. Tam ir septiņi stabili izotopi [69].

Dzīvsudraba dabīgā maisījuma septiņi izotopi un to atbilstošās sastāva daļas parādītas 1.2. tabulā. Dzīvsudraba izotopiskajam sastāvam ir liela nozīme gaismas avotu izgatavošanā [9]. Ja ABL ir pildīta ar dabīgo dzīvsudrabu, tad tās izstarotā spektrālā līnija sastāv no vairākām

komponentēm, kas rodas izotopiskās nobīdes un supersīkstruktūras dēļ.

1.2. tabula.

Stablie dzīvsudraba izotopi un to daudzums procentos [69].

Masas skaitlis	Daudzums, %
196	0,15
198	9,97
199	16,87
200	23,10
201	13,18
202	29,86
204	6,87

### *Dzīvsudraba savienojumi*

Dzīvsudrabs sastopams trīs oksidācijas pakāpēs kā atomārais jeb metāliskais dzīvsudrabs  $\text{Hg}^0$ ; vienvērtīgais  $\text{Hg}^+$  un divvērtīgais  $\text{Hg}^{2+}$ , kurš ir stabilākais no joniem [70].

Dzīvsudraba joni veido savienojumus, ko var iedalīt divās grupās:

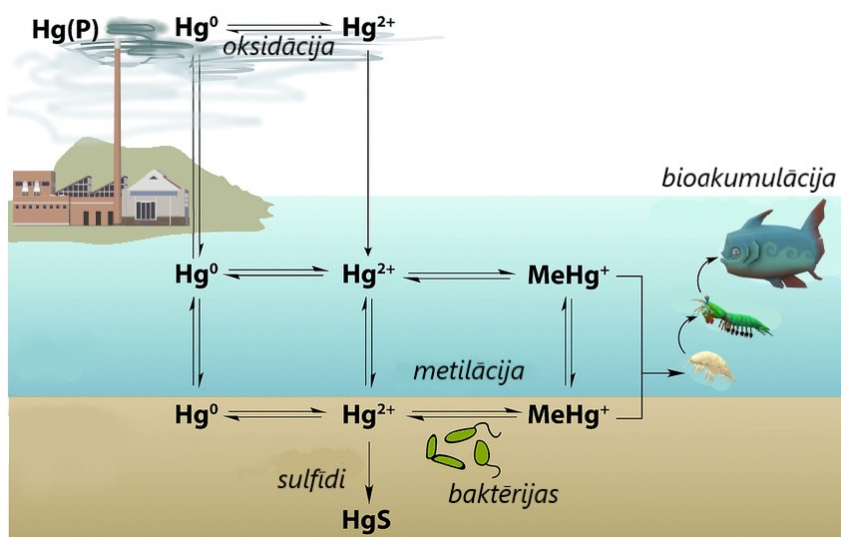
- 1) neorganiskie dzīvsudraba savienojumi, tādi kā cinobrs ( $\text{HgS}$ ), dzīvsudraba hlorīds ( $\text{HgCl}$ ), dzīvsudraba oksīds ( $\text{HgO}$ );
- 2) organiskie dzīvsudraba savienojumi, no kuriem visbiežāk sastopams ir metildzīvsudrabs ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ), bet pazīstami arī tādi savienojumi kā, piemēram, etildzīvsudrabs ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$ ), fenildzīvsudrabs ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}$ ) un timerosāls ( $\text{C}_9\text{H}_9\text{HgNaO}_2\text{S}$ ).

Daļai organisko savienojumu piemīt antimikrobiāla un pretsēnīšu iedarbība, tādēļ tie ilgstoši lietoti virsmu dezinfekcijai un kā konservanti medicīnā [71].

Bio-ģeo-ķīmisko procesu rezultātā vidē esošais metāliskais dzīvsudrabs oksidējas un veido organiskos un neorganiskos savienojumus. Dzīvsudraba bio-ģeo-ķīmiskais cikls parādīts 1.10. attēlā.

### *Dzīvsudraba avoti un aprīte dabā*

Savienojumu veidā dzīvsudrabs nelielās koncentrācijās atrodams iežos, kā arī atmosfērā un ūdeņos. Aprītē tas nonāk gan dabas parādību (mežu ugunsgrēki, vulkānu izvirdumi), gan cilvēku saimnieciskās darbības (mēriekārtu ražošana, zobu plombju amalgāmas, zelta ieguve, lauksaimniecība, ogļu un kūdras dedzināšana) rezultātā [70]. Var izšķirt primāros dzīvsudraba avotus, kad dzīvsudrabs dabas un antropogēnu procesu rezultātā no litosfēras nonāk atmosfērā, palielinot globāli pieejamā Hg daudzumu, un sekundāros avotus, kad dažādu darbību rezultātā caur atmosfēru notiek jau iepriekš iegūtā dzīvsudraba pārdale [73].



1.10. att. Dzīvsudraba bio–ģeo–ķīmiskais cikls (adaptēts no [72]).

Dzīvsudraba raksturo augsta mobilitāte, tas lielākoties pārvietojas atmosfēras slānī, kur tas var ceļot tūkstošiem kilometru, tādēļ to mēdz saukt arī par globālu piesārņotāju [70].

Arī Latvijā viens no potenciālajiem dzīvsudraba avotiem ir atmosfērā esošais dzīvsudrabs, kas pie mums nonāk vēju un temperatūras ietekmē. Uz zemes atmosfēras Hg nonāk nokrišņu veidā. Savā bakalaura darbā apskatīju atmosfēras Hg uzkrāšanos ombotrofisko purvu kūdrā [74], arī [P10]. Ombotrofiskajos purvos kūdrai nav saskares ar gruntsūdeņiem, tādēļ ir zināms, ka Hg tajos nonāk tikai no gaisa.

Citi Latvijā lokāli potenciāli dzīvsudraba avoti galvenokārt saistīti ar saimniecisko darbību, tādu kā kūdras ieguve [75–77], mežizstrāde [78–80], cementa ražošana [81] un atkritumu dedzināšana [82]. Iespējama arī dzīvsudraba nokļūšana vidē no nelegālām izgāztuvēm [P7] un pirmā un otrā pasaules kara militārajiem objektiem un to atliekām [83]. No dabiskiem avotiem Latvijā sastopami bebru dīķi, kuros novēroti dzīvsudraba metilācijas procesi [80, 84].

#### 1.4.2. Ietekme uz vidi un veselību

Atšķirībā no daudziem citiem ķīmiskajiem elementiem nav zināma neviena bioloģiska funkcija, kuras veikšanai būtu nepieciešams kāds no dzīvsudraba savienojumiem [70].

Cilvēks var uzņemt dzīvsudrabu un tā savienojumus ieelpojot (galvenokārt atomāro Hg), caur ādu un orāli, piemēram, ar ūdeni un pārtiku. Galvenais dzīvsudraba avots daudziem cilvēkiem ir ar metildzīvsudrabu piesārņotas zivis un jūras produkti [71].

Dzīvsudraba toksiskums atkarīgs no tā oksidācijas–redukcijas stāvokļa un galvenokārt tiek saistīts ar divvalento oksidācijas pakāpi. Piemēram, šķīdri metāliskā dzīvsudraba saskare ar ādu neizraisa nevēlamu reakciju, bet tā ieelpošana var izraisīt akūtu bronhītu, un šis toksiskums ir

organismā notikušās oksidācijas uz  $\text{Hg}^{2+}$  primārais rezultāts. Toksiskumu ietekmē arī ķīmiskā forma, jo tā nosaka, kā dzīvsudraba savienojumi mijiedarbosies ar organisma šūnām [70].

Dzīvsudrabs izraisa divu tipu saindēšanos – akūtu un hronisku. Akūtā veidā dzīvsudrabs nonākot organismā lielākā daudzumā izraisa tādus simptomus kā vēdera un galvas sāpes, vemšanu, caureju, metālisku garšu mutē, nespēju kustēties, pneimonijas un bronhītus, aknu bojājumus, arī nāvi. Hroniska saindēšanās notiek, regulāri nonākot saskarē ar dzīvsudraba piesārņojumu, piemēram, ieelpojot dzīvsudraba tvaikus, lietojot saindētu pārtiku vai ūdeni. Šajā gadījumā notiek pakāpeniska dzīvsudraba uzkrāšanās organismā, kas noved pie centrālās nervu sistēmas bojājumiem un psihiatriskām problēmām [70, 71].

Dzīvsudrabs, jo īpaši metildzīvsudrabs, ir plaši pazīstams kā neirotoksīns, kas ietekmē gan pieaugušos, gan bērnus. Īpaši smagi dzīvsudraba klātbūtne ietekmē embrija attīstību. Pirmsdzimšanas periodā iegūtie galvas smadzeņu bojājumi bērnam var nozīmēt palēninātu garīgo attīstību, koordinācijas traucējumus, aklumu, nervu lēkmes, valodas traucējumus līdz pat pilnīgai nespējai runāt [71].

Liela problēma saistībā ar dzīvsudrabu ir tā spēja bioakumulēties un biomagnificēties. Tas nozīmē, ka, pirmkārt, dzīvsudrabs netiek pilnībā izvadīts no organisma un pamazām tajā uzkrājas. Otrkārt, notiek Hg koncentrācijas palielināšanās barības ķēdē. Šo īpašību dēļ ir svarīgi spēt izmērīt ūdenī arī ļoti mazas Hg koncentrācijas, jo caur barības ķēdi tās var pieaugt līdz veselībai kaitīgiem līmeņiem [85].

#### ***1.4.3. Dzīvsudraba piesārņojuma ierobežošana***

Pēdējā laikā arvien lielāka uzmanība tiek pievērsta dzīvsudraba piesārņojuma ierobežošanai un mazināšanai. 2017. gada 17. maijā stājās spēkā ES regula nr. 2017/852 par dzīvsudrabu – par Hg eksporta, importa un industriālās ražošanas ierobežojumiem un aizliegumiem [86]. Regulas ietvaros Eiropā aizliegts, piemēram, dažādu mērierīču, t.sk., termometru, barometru, higrometru, un fluorescento spuldžu imports, tāpat ievērojami ierobežota sudraba amalgāmas, kas satur Hg, lietošana zobārstniecībā.

Drīz pēc Eiropas regulas pieņemšanas, 2017. gada 16. augustā spēkā stājās arī ANO Minamatas konvencija, kuru šobrīd ir ratificējusi 141 pasaules valsts, tai skaitā Latvija (2017. gadā). Minamatas konvencijas galvenie mērķi ir dzīvsudraba pielietojumu mazināšana, pakāpeniska dzīvsudraba ieguves raktuvju likvidēšana, zelta ieguves regulēšana, kā arī emisiju gaisā, ūdenī un zemē kontrolēšana, dzīvsudraba atkritumu apsaimniekošana un uzglabāšana [87].

Šo pasākumu mērķis ir ierobežot dzīvsudraba globālo apriti, pēc iespējas samazināt pirm-

reizēji iegūtā dzīvsudraba apjomu un droši uzglabāt jau saražotos dzīvsudraba atkritumus, lai tie nenonāk atpakaļ vidē.

Pētījumi rāda, ka ar šādiem ierobežojumiem ir iespējams panākt dzīvsudraba koncentrāciju apkārtējā vidē samazināšanos [88, 89].

#### *Pieļaujamās dzīvsudraba normas Latvijā*

Ministru Kabineta noteikumos iestrādātās normas par Hg pieļaujamajām koncentrācijām Latvijā ir šādas: gaisā –  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  [90], virszemes ūdeņos –  $0,07 \mu\text{g}/\text{l}$ , ūdeņu biotas organismos (zivīs) –  $20 \mu\text{g}/\text{kg}$  (mīksto audu mitrajā masā), dzeramajam ūdenim –  $1 \mu\text{g}/\text{l}$  [91].

## 1.5. Arsēns

### *1.5.1. Vispārīgs raksturojums*

Arsēns (As) ir pusmetāls, tam piemīt gan metālu, gan nemetālu īpašības [92]. Tā kārtas numurs periodiskajā sistēmā – 33, relatīvā atommasa – 74,92 u. Arsēnam ir viens stabils izotops. Dabā As sastopams daudzu minerālu sastāvā, lielākoties savienojumos ar sēru un metāliem [92].

Arsēns un tā savienojumi, jo īpaši trioksīds, tiek izmantoti pesticīdu, herbicīdu un insekticīdu ražošanā, koka izstrādājumu apstrādē. Šī pielietojumu joma gan samazinās, pieaugot zināšanām par arsēna un tā savienojumu toksiskumu. Arsēnu industriāli izmanto kā leģējošo līdzekli metālu sakausējumos, stikla ražošanā, krāsu pigmentu, audumu, papīra, koksnes konservantu un municijas ražošanā. Tāpat arī ierobežotā daudzumā pesticīdos, pārtikas piedevās, farmācijā [92].

#### *Arsēna savienojumi*

Arsēnam ir četras biežāk sastopamās valentās formas –  $\text{As}^{-3}$ ,  $\text{As}^0$ ,  $\text{As}^{+3}$  un  $\text{As}^{+5}$ . Ir atklāti vairāk kā 50 dažādi dabā sastopami arsēnu saturoši organiski un neorganiski savienojumi [93].

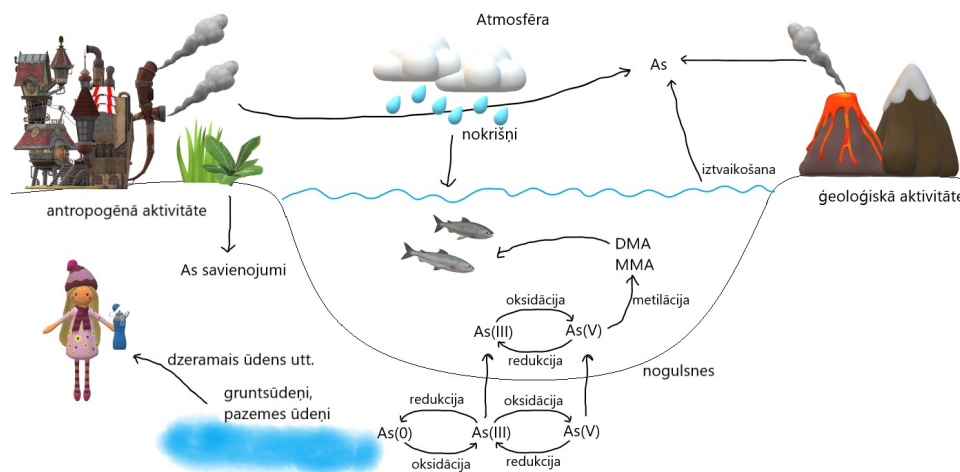
Mērot arsēnu vidē, jāpievērš uzmanība tā valences formai un savienojumu veidam, jo tādi raksturlielumi kā toksiskums, biopieejamība, mobilitāte un fizioloģiskie un metaboliskie procesi ir atkarīgi no ķīmiskās formas. Pretēji dzīvsudrabam, arsēna neorganiskie savienojumi ir toksiskāki par organiskajiem, trīsvērtīgā arsēna savienojumi ir toksiskāki nekā piecvērtīgā arsēna savienojumi [93]. Metilācijas procesi neorganiskā arsēna gadījumā darbojas kā detoksifikācija, jo samazinās savienojumu spēja saistīties ar organisma audiem.

Ūdenī visbiežāk sastopami neorganiskie arsenīts  $\text{As(III)}$  un arsenāts  $\text{As(V)}$ , kā arī organiskās metilētās arsēna formas dimetilarzināts DMA un monometilarsonāts MMA. Daļa arsē-

na savienojumu biežāk sastopami noteiktos bioloģiskos organismos, piemēram, arsenobetaīns (AB) zivīs, arsenocukuri – ūdens organismos [93, 94].

### *Arsēna aprīte dabā*

1.11. attēlā redzama arsēna savienojumu pārvietošanās dabā. Redzams, ka piesārņojums veidojas no antropogēniem un no dabas avotiem. Antropogēnie avoti ietver rūpniecību un lauksaimniecībā izmantotos produktus, savukārt dabīgi arsēns aprītē nonāk caur augiem, ūdeņiem, lietu, mežu ugunsgrēku un vulkānu izvirdumu rezultātā [94].



1.11. att. Arsēna bio-ģeo-kīmiskais cikls (adaptēts no [94]).

Arsēna izvietojums Zemes garozā ir nevienmērīgs. Grunstsūdeņu piesārņojums ar arsēnu ir problēma, kas ietekmē miljoniem cilvēku dažādos pasaules reģionos. Neorganiskie arsēna savienojumi augstā koncentrācijā dabīgi sastopami daudzu valstu grunstsūdeņos, piemēram, Argentīnā, Bangladešā, Čīlē, Ķīnā, Indijā, Meksikā un Amerikas Savienotajās valstīs [15].

### **1.5.2. Ietekme uz cilvēku veselību**

Dažas baktēriju sugas izmanto arsēna savienojumus kā respiratoros metabolītus. Arsēns kā mikroelements ir svarīgs uzturbagātinātājs žurkām, kāmjēm, kazām, vistām [95] un iespējams citām sugām. Vienlaikus, ja pieejamā As koncentrācija pārsniedz nepieciešamo nelielo daudzumu, notiek saindēšanās. Pētījumi rāda, ka daļa augu ir pielāgojušies arsēna uzņemšanai un izvadīšanai, kā arī atklāts, ka vairākas augu sugas labi bioakumulē arsēnu. Šos augus varētu izmantot, piemēram, piesārņotas augsnes atveseļošanā [15, 96]. Nav zināms, vai arsēnam ir nozīme cilvēku metabolismā.

Cilvēki ar paaugstinātu arsēna daudzumu sastopas, galvenokārt, lietojot piesārņotu ūdeni – dzeršanai, pārtikas gatavošanai, dārzu un lauku laistīšanai. Arsēns atrodams arī daudzos pārtikas produktos, jo īpaši rīsos, arī citos graudaugos, gaļā, piena produktos, zivīs un jūras



produktos. Piesārņotā augsnē augusi tabaka var saturēt lielākus arsēna daudzumus, riskam pakļaujot smēķētājus [97]. Ja augsnē vai ūdenī ir arsēns, to var uzņemt arī caur ādu [93].

Ietekmi uz veselību var iedalīt īslaicīgā un ilgtermiņa. Akūtas arsēna saindēšanās pazīmes ietver vemšanu, vēdera sāpes un caureju. Tām seko ekstremitāšu nejutība un tirpšana, muskuļu krampji un ekstrēmos gadījumos arī nāve [97].

Savukārt ilgstoša saskarsme ar neorganisko arsēnu, pārsvarā caur dzeramo ūdeni un pārtiku, var novest pie hroniskas saindēšanās. Pirmos simptomus ilgtermiņā atrodies augstas As koncentrācijas ietekmē novēro uz ādas – parādās pigmentācijas izmaiņas, ādas sabiezējumi un bojājumi. Var attīstīties gremošanas trakta traucējumi, kardiovaskulāras slimības un nervu sistēmas traucējumi [98]. Pieaug risks saslimt ar nieru, urīnpūšļa, aknu un plaušu vēzi [97]. Ir pētījumi arī par arsēna ietekmi uz embriju un mazu bērnu attīstību. Ir izpētīts, ka arsēns šķērso placentu, un tādējādi māte, kas patērē piesārņotu uzturu, nodod arsēnu arī augošajam mazulim, savukārt zīdaiņi ar krūts pienu to neuzņem, jo As pienā neizdalās [99].

Lai pasargātu cilvēkus, dzīvniekus un vidi no As kaitīgās ietekmes, pastāv dažādi noteikumi par maksimāli pieļaujamajām koncentrācijām pārtikā, gaisā, ūdenī utml. Latvijā noteikta maksimāli pieļaujamā As koncentrācija gaisā – 6 ng/m<sup>3</sup> [90] un ūdeņos – iekšzemes virszemes ūdeņos robežlielums ir 150 μg/l, citos ūdeņos – 36 μg/l, savukārt, ūdeņos, ko izmanto dzeramā ūdens iegūšanai, virszemē – 100 μg/l un no pazemes – 10 μg/l [91].

### 1.6. Analītiskās metodes dažādu elementu mērīšanai

Bez atomu absorbcijas spektroskopijas smago metālu noteikšanai tiek izmantotas daudzas un dažādas paraugu sagatavošanas un mērīšanas metodes, kā arī to kombinācijas [51, 100–102]. Metodes izvēle atkarīga no pētāmā objekta īpašībām – kāds elements analizējams, vai mērāma kopējā smagā metāla koncentrācija, vai kvalitatīvi/kvantitatīvi nosakāmi konkrēti savienojumi, cik augsta jutība nepieciešama vai vēlama, tāpat to ietekmē parauga veids (piemēram, šķidrums, ciets vai gāzveida) un matrica (parauga sastāvs jeb uzbūve).

Gan dzīvsudraba, gan arsēna koncentrācijas mērīšanai visbiežāk izmanto atomu absorbcijas spektroskopiju un atomu fluorescences spektroskopiju, kā arī atomu emisijas spektroskopiju un induktīvi saistītās plazmas masspektrometriju [51, 100, 103]. Biežāk izmantotās metodes paraugu sagatavošanai un dzīvsudraba kopējās vai savienojumu koncentrācijas noteikšanai ūdenī parādītas 1.12. attēlā.



## 2. Eksperimentālās iekārtas un gaismas avoti

Darbā pētītie augstfrekvences bezelektrodu gaismas avoti izgatavoti Latvijas Universitātes Atomfizikas un spektroskopijas institūta Augstas izšķirspējas spektroskopijas un gaismas avotu tehnoloģijas laboratorijā.

### 2.1. Darbā izmantotie gaismas avoti

#### 2.1.1. Arsēnu saturošas augstfrekvences bezelektrodu lampas

Darbā tika pētītas sfēriskas formas arsēnu saturošas augstfrekvences bezelektrodu lampas.

Lampas izgatavotas no kvarca stikla, to sfēriskās daļas diametrs ir 10 mm (2.1. a) attēlā). Lampām ir neliels pāris milimetrus garš kapilārs. Darba elements ir arsēns, kā bufergāze izmantots argons, bufergāzes spiediens aptuveni 3 tori.

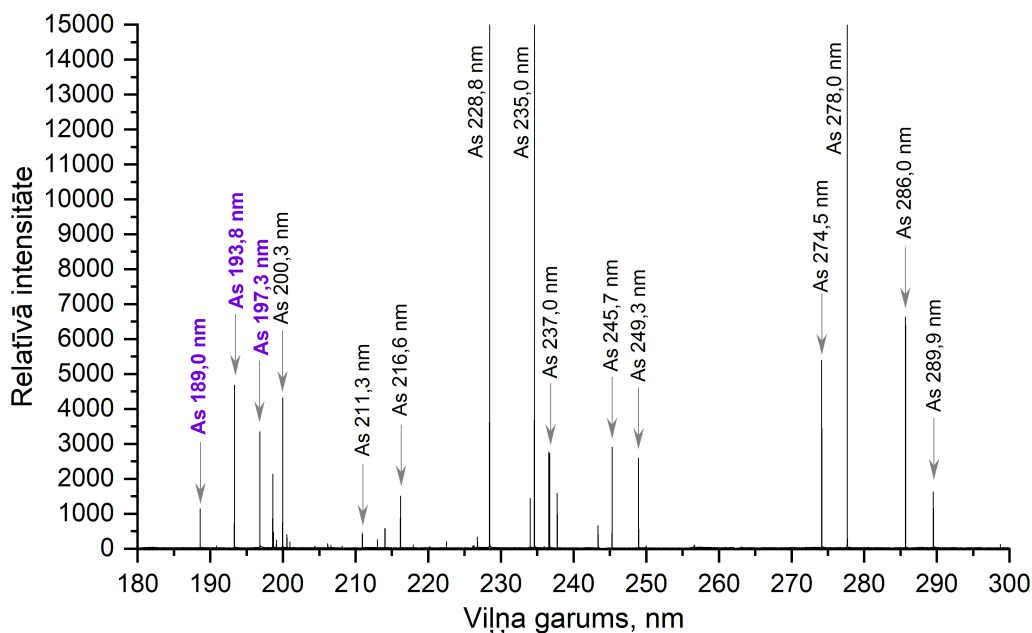
Arsēnu saturoša ABL kopā ar ierosmes ģeneratoru redzama 2.1. b) attēlā. Sfēriskas formas ABL tiek ierosinātas inductīvi saistītā izlādē, augstfrekvences elektromagnētiskā lauka frekvence ir aptuveni 100 MHz vai 300 MHz. Plazmas ierosme notiek sfēriskajā tilpumā.



2.1. att. Arsēna ABL (a) un ierosmes ģenerators ar arsēna ABL (b).

As lampas var izgatavot ar papildus ievietotu geteru vai bez tā. Geters ir materiāls, kuru ievieto lampā ar mērķi piesaistīt dažādus tajā esošos nevēlamus piemaisījumus, kas rodas lampu izgatavošanas procesā. Viens no tā ievietošanas mērķiem ir lampu starojuma stabilitātes uzlabošana [104].

Arsēna lampas spektrs relatīvās vienībās UV rajonā no 180 nm līdz 300 nm redzams 2.2. attēlā. Spektrā izceltas trīs As rezonanses līnijas, kas ir interesantas absorbcijas pētījumiem – 189,0 nm (pāreja  $^4P_{5/2} \rightarrow ^4S_{3/2}^o$ ), 193,8 nm (pāreja  $^4P_{3/2} \rightarrow ^4S_{3/2}^o$ ) un 197,3 nm (pāreja  $^4P_{1/2} \rightarrow ^4S_{3/2}^o$ ) [105]. As UV spektrālīniju līmeņshēma dota 1. pielikuma P1.2. attēlā.



2.2. att. As ABL spektrs UV rajonā no 180 līdz 300 nm.

### 2.1.2. Dzīvsudraba saturošas augstfrekvences bezelektrodu lampas

Atomu absorbcijas spektrometros, kas paredzēti smago metālu, tai skaitā, dzīvsudraba, koncentrācijas mērījumiem, tiek izmantoti vairāku formu gaismas avoti. Pārsvārā daudzelementu AAS tiek izmantots sfērisks balons ar īsu astīti (līdzīgi kā arsēna gadījumā). Kvarca balona diametrs ir 10 mm, astītes garums – pāris mm. Ierosme notiek balonā, un to ierosina ar spoles palīdzību. Šādas formas izmantošana ļauj standartizēt gaismas avotus un to ierosmes ģeneratorus ar mērķi spektrometru izmantot secīgai vairāku elementu analīzei.

AAS, kas paredzēts tieši dzīvsudraba koncentrācijas mērīšanai (skat. 2.3.1. nodaļu), izmanto lampu ar garāku kapilāru (2.3. attēlā). Tā veidota no aptuveni 20 mm gara cilindra ar iekšējo diametru 1 mm, kuram vienā galā ir sfērisks balons ar diametru 10 mm.



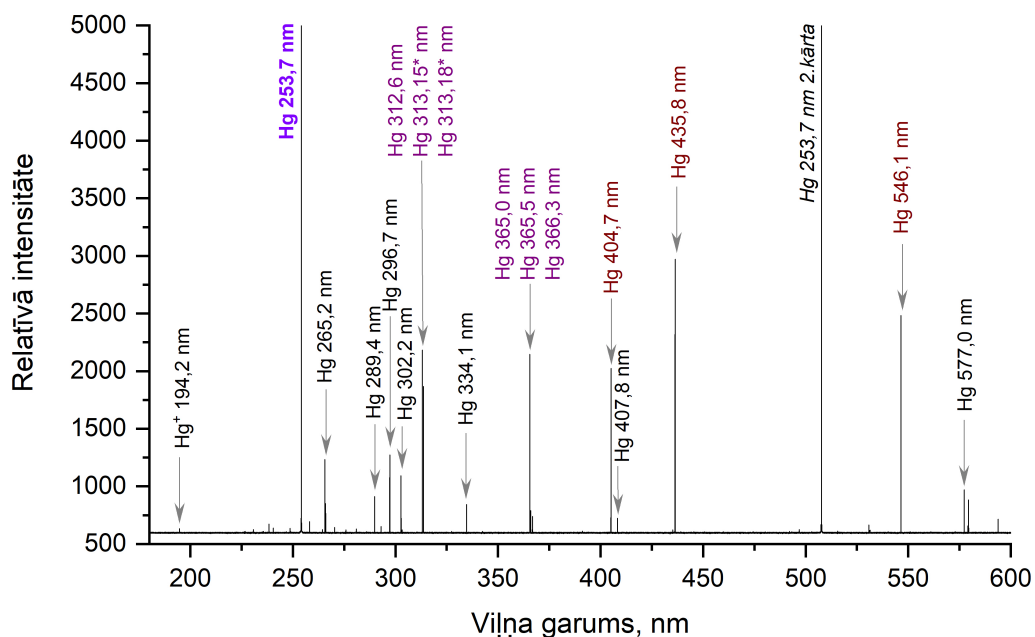
2.3. att. Hg kapilāra ABL ar ģeneratoru.

Šādā gadījumā ierosināšana notiek lampas kapilārā, savukārt sfēriskā daļa kalpo kā re-

zervuārs. Lampu darbina, izmantojot kapacitatīvi saistītus ārējos elektrodus. Pieliktā augstfrekvences elektromagnētiskā lauka frekvence aptuveni ir 300 MHz, darbināšanas spriegums ir apmēram 3 – 9 V. Šādu lampas konstrukciju izmanto tikai dzīvsudraba gadījumā, jo veiksmīgai realizācijai nepieciešams elements ar augstu tvaiku spiedienu. Salīdzinājumā ar sfērisku lampu, kapilāra lampas forma ļauj ierosmei izmantot mazāku jaudu, kā arī izlādes zonas izmēru dēļ tiek samazināta Hg atomu reabsorbcija.

Darba ietvaros tika apskatītas abu formu augstfrekvences bezelektrodu lampas ar dzīvsudraba tvaiku pildījumu. Kā bufergāze tika izmantots argons vai ksenons, to spiediens aptuveni 2 – 3 tori.

Dzīvsudraba ABL spektrs relatīvajās vienībās 180 – 600 nm rajonā redzams 2.4. attēlā. Atomu absorbcijas spektrometrijā izmanto 253,7 nm rezonanses spektrālīniju (pāreja  $^3P_1^o \rightarrow ^1S_0$ ). Potenciāli interesanta ir arī 184,9 nm spektrālīnija (pāreja  $^1P_1^o \rightarrow ^1S_0$ ) [105], jo tā varētu sniegt labākus rezultātus nekā šobrīd plaši izmantotā 253,7 nm spektrālīnija [106], tomēr tās izmantošanu AAS apgrūtina fakts, ka to ievērojami absorbē gaisā esošais skābeklis. Dzīvsudraba līmeņshēma dota 1. pielikuma P1.1. attēlā.



2.4. att. Hg augstfrekvences bezelektrodu lampas spektrs viļņu garumu 180 – 600 nm rajonā.

### 2.1.3. Arsēnu un dzīvsudraba saturošas dobjā katoda lampas

Darbā apskatītas komerciāli pieejamas arsēnu un dzīvsudraba saturošas dobjā katoda lampas, kas pielāgotas darbam daudzelementu atomu absorbcijas spektrometrā. Lampu korpuss ir 140 mm garš, tās diametrs ir 38 mm. Šie izmēri samērojami ar ABL ierosmes ģeneratoru iz-

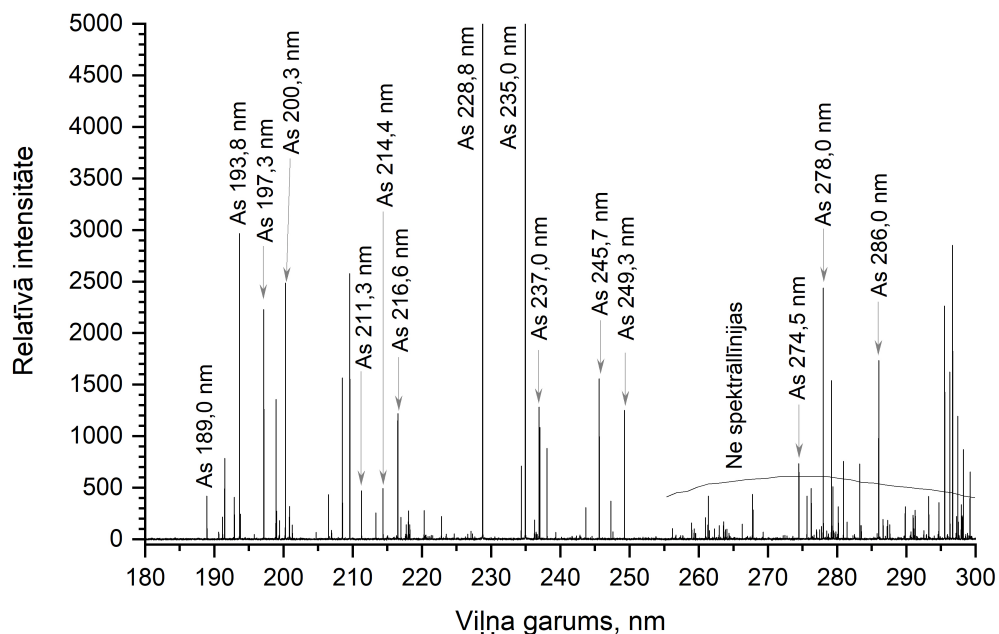
mēriem. Lampu pildījumā ir attiecīgi arsēns vai dzīvsudrabs kā darba elements un neons kā bufergāze.

Abas mērījumiem izmantotās lampas parādītas 2.5. attēlā.



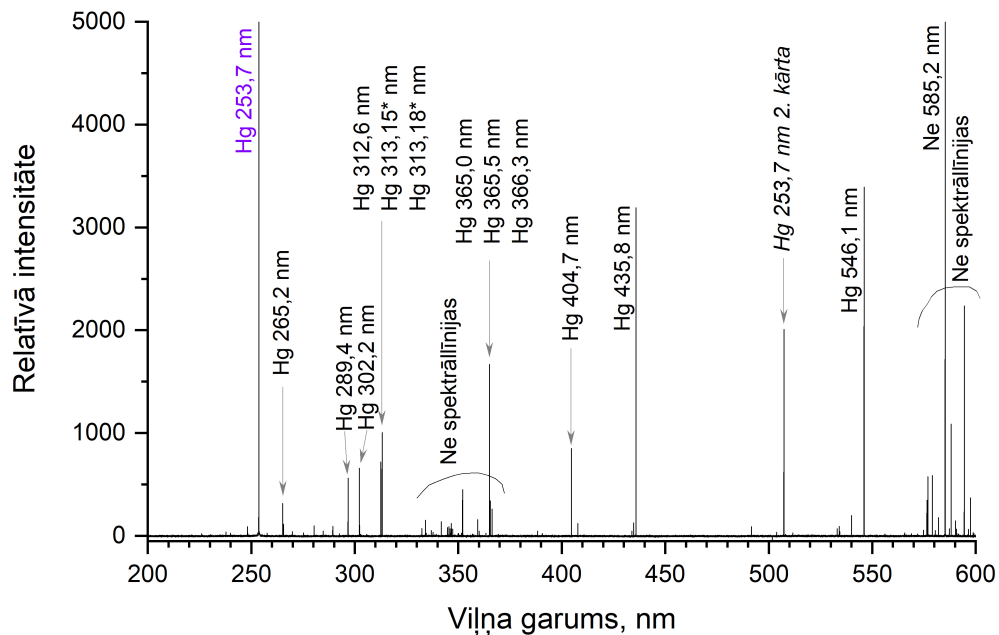
2.5. att. Arsēnu un dzīvsudraba saturošas dobajā katoda lampas.

Arsēna dobajā katoda lampas spektrs viļņu garumu 180 – 300 nm rajonā redzams 2.6. attēlā. Spektā redzamas intensīvākās As spektrālīnijas, tai skaitā rezonanses spektrālīnijas 189,0 nm, 193,8 nm un 197,3 nm. Rajonā no 250 – 300 nm novērojamas neona spektrālīnijas.



2.6. att. Arsēnu saturošas dobajā katoda lampas spektrs viļņu garumu 180 – 300 nm rajonā.

Dzīvsudraba dobajā katoda lampas spektrs viļņu garumu 200 – 600 nm rajonā redzams 2.7. attēlā. Starp dzīvsudraba spektrālīnijām novērojamas neona līniju grupas ap 330 – 370 nm un 570 – 600 nm.



2.7. att. Dzīvsudrabu saturošas dobjā katoda lampas spektrs viļņu garumu 200 – 600 nm rajonā.

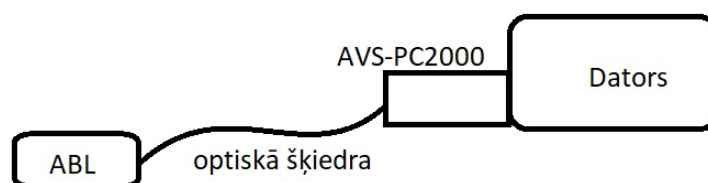
## 2.2. Spektrometri

Spektrālās informācijas iegūšanai darba gaitā tika izmantoti trīs dažādas izšķirtspējas spektrometri.

### 2.2.1. Spektrometrs Avantes AVS-PC2000

Avantes AVS-PC2000 ir neliels „plug-in” tipa spektrometrs, kas savienots ar datora mātesplati caur ISA (*International Standard Architecture*) tipa iekšējās kopnes kontaktligzdu.

Spektrometram ir 2048 elementu CCD matricas detektors, kas vienlaicīgi reģistrē spektru rajonā no 190 līdz 850 nm. Saslēguma shēma parādīta 2.8. attēlā. Starojuma aizvadīšanai uz spektrometru tiek izmantota pret solarizāciju izturīga optiskā šķiedra. Solarizācija ir optiskās šķiedras centrālās daļas iekrāsošanās UV starojuma ietekmē, kuras rezultātā šķiedra degradējas un samazinās tās transmisijas spēja.

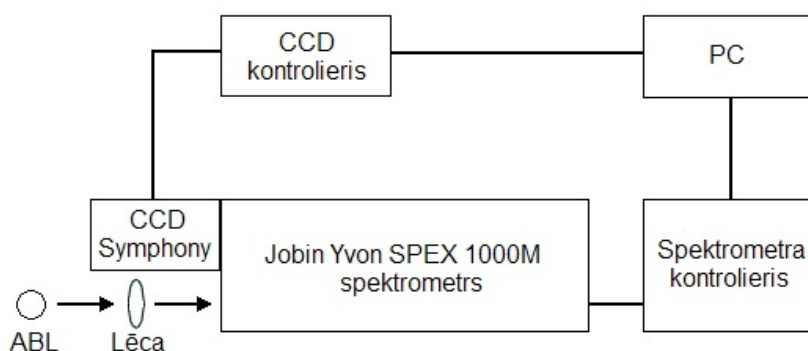


2.8. att. Shēma darbam ar Avantes spektrometru.

Spektrometram ir salīdzinoši zema izšķirtspēja (0,36 nm), tomēr tā priekšrocība ir iespēja ātri iegūt spektrālo informāciju, attēlojot visu uzņemto spektru vienā logā. Avantes spektrometrs tika izmantots, lampu spektrālā sastāva novērtēšanai, kā arī lampu stabilitātes mērījumiem.

### 2.2.2. Spektrometrs Jobin Yvon SPEX 1000M

Ar augstas izšķirspējas spektrometru Jobin Yvon SPEX 1000M tika iegūta lielākā daļa spektru atomāro un molekulu līniju relatīvo intensitāšu mērījumiem, kā arī līniju stabilitātes un pašmodulācijas režīma pētīšanai. Iekārtas shēma spektrālajiem mērījumiem redzama 2.9. attēlā.



2.9. att. Shēma darbam ar Jobin Yvon spektrometru.

Spektrometrs aprīkots ar 1200 līn/mm difrakcijas režģi, tā fokālais attālums ir 1 m un apertūra ir  $f/8$ , starojums tiek reģistrēts ar Symphony CCD detektoru (2048x512 matricas elementi, UV jutīgs, no priekšpuses apgaismots (front-illuminated), ar termoelektrisko dzesēšanu (darba temperatūra no  $-75^{\circ}\text{C}$  līdz  $-80^{\circ}\text{C}$ )).

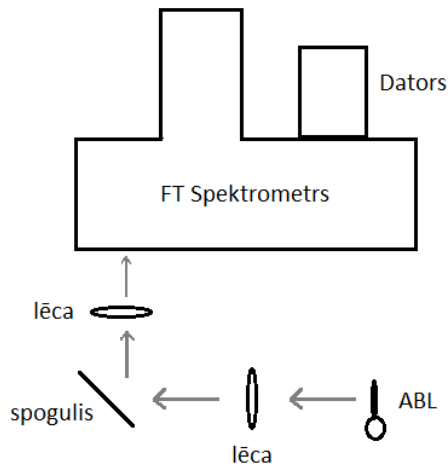
Spektru reģistrēšanas diapazons – no 180 līdz 850 nm, izšķirtspēja – 0,008 nm. Vienlaicīgi tiek reģistrēts spektrs 15 nm diapazonā, plašāku diapazonu reģistrācijai tiek uzņemti vairāki secīgi spektra posmi. Reģistrējot spektrus pašmodulācijas režīmā un stabilitātes mērījumiem, tiek izmantota laika funkcija, kas automatizēti ļauj veikt daudzus secīgus izvēlēta 15 nm spektra diapazona mērījumus.

### 2.2.3. Furjē transformāciju spektrometrs Bruker IFS-125HR

Īpaši augstas izšķirtspējas spektru reģistrēšana līniju profīlu pētījumiem tika veikta ar Furjē transformāciju (FT) spektrometru Bruker IFS-125HR. 2.10. attēlā parādīta mērījumu shēma.

Spektri tikai iegūti redzamajā un UV spektra rajonā. Kā starojuma detektors tika izmantots fotoelektronu pavairotājs (FEP), kas attiecīgi pielāgots darbam UV vai redzamajā diapazonā. Ar šo spektrometru viļņu garumi tika reģistrēti apgriezto centimetru skalā, tādēļ pirms datu spektroskopiskās apstrādes, tie tika pārveidoti uz nanometriem. Spektrometra izšķirtspēja ir  $0,0015\text{ cm}^{-1}$  jeb  $5,4 \cdot 10^{-5}\text{ nm}$ .





2.10. att. Shēma darbam ar FT spektrometru.

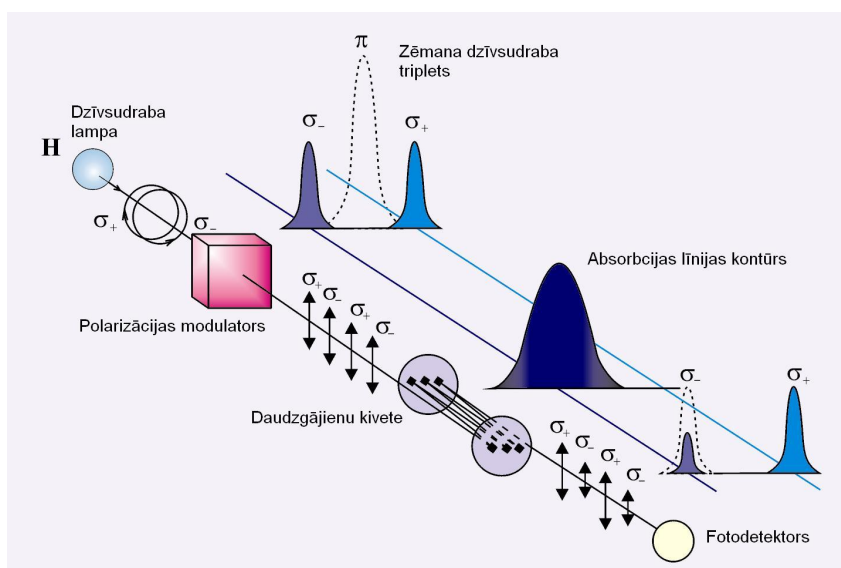
## 2.3. Dzīvsudraba koncentrācijas mērīšana – iekārtas un metodoloģija

### 2.3.1. Dzīvsudraba analizators RA-915M

Dzīvsudraba analizators RA-915M ir kompakts spektrometrs dzīvsudraba koncentrācijas mērīšanai gaisā. Zēmana efekta izmantošana starojuma fona korekcijai ļauj iegūt iekārtu ar ļoti labu noteikšanas robežu (noteikšanas robeža gaisā ir  $1 - 2 \text{ ng/m}^3$  [P7]), vienlaikus nodrošinot salīdzinoši nelielu izmēru un svaru.

Viena no iekārtas galvenajām sastāvdaļām ir augstfrekvences bezelektrodu izlādes lampa, kas pildīta ar dzīvsudraba izotopa tvaikiem (pāra izotops  $^{198}\text{Hg}$  vai  $^{204}\text{Hg}$ ) un ievietota pastāvīgā magnētiskajā laukā. Šī lampa ir Hg kapilārā lampa, kas vairāk aprakstīta 2.1.2. nodaļā.

Analizatora darbības princips [35] parādīts 2.11. attēlā.



2.11. att. Analizatora darbības princips [107, 108].

Zēmana efekta dēļ dzīvsudraba pāra izotopiem (kodola spins  $I = 0$ ) 253,7 nm spektrālīnija

tiek sašķelta trīs polarizētās komponentēs – lineāri polarizētā  $\pi$  komponentē un divās cirkulāri polarizētās  $\sigma^-$  un  $\sigma^+$  komponentēs. Paraugu analīzei tiek izmantotas tikai  $\sigma$  komponentes. Piemeklējot atbilstošu magnētiskā lauka intensitāti, tiek panākts, ka  $\sigma^-$  komponente sakrīt ar dzīvsudraba absorbcijas profila centru, savukārt  $\sigma^+$  komponente novirzās nost no absorbcijas profila.

Polarizācijas modulators (darbojas ar apmēram 50 kHz frekvenci) pārmaiņus laiž cauri vai nu  $\sigma^-$ , vai  $\sigma^+$  komponenti, tālāk starojums tiek virzīts caur analīzes kameru jeb daudzgājienu ķīveti, kuras optiskais garums ir ekvivalents aptuveni 10 m, un galā tas tiek reģistrēts ar fotoelektronu pavairotāju, mērījumus sinhronizējot ar polarizācijas modulatora vadību. Analītiskais signāls un iegūtā informācija tiek attēlota uz datora vai analizatora ekrānā.

Analītisko signālu definē šādi:

$$S = \ln \left( \frac{I_{\sigma^+}}{I_{\sigma^-}} \right). \quad (2.1)$$

Ja analīzes kamerā dzīvsudraba atomu nav, tad abu  $\sigma$  komponentu intensitātes  $I_{\sigma^+}$  un  $I_{\sigma^-}$  ir vienādas, un analītiskais signāls  $S = 0$ . Ja analīzes kamerā nokļūst dzīvsudraba atomi, tad analītiskais signāls  $S$  pieaug, jo absorbcijas rezultātā  $\sigma^-$  komponentes intensitāte  $I_{\sigma^-}$  samazinās, bet  $\sigma^+$  komponentes intensitāte  $I_{\sigma^+}$  paliek nemainīga.

Tā kā abu  $\sigma$  komponentu relatīvā nobīde ir daudz mazāka par dažādu molekulu izkliedes un absorbcijas spektrālīniju platumiem ( $\Delta\lambda \approx 0.003$  nm), tad gadījumā, ja analīzes kamerā nokļūst putekļi, aerosoli vai citu vielu molekulas, abu  $\sigma$  komponentu intensitātes samazinās vienlaicīgi un to attiecība paliek nemainīga. Tādējādi analītiskais signāls ir atkarīgs tikai no dzīvsudraba koncentrācijas un nemainās atkarībā no svešu piejaukumu klātbūtnes analīzes kamerā.

### 2.3.2. RP–92 palīgierīce Hg koncentrācijas mērījumiem šķīdumos

Dzīvsudraba koncentrācijas mērīšanai ūdenī tika izmantots analizators kopā ar palīgierīci RP–92 (2.12. attēlā). Darbā ar palīgiekārtu RP–92 izmanto aukstā tvaika atomizācijas metodi (skat. 1.1.3. nodaļu).

Izmantojot aukstā tvaika metodi, iekārtai Hg koncentrācijas noteikšanas robeža ūdenī ir 0,5 ng/l [108].



2.12. att. Dzīvsudraba analizators RA-915M ar palīgierīci RP-92 [107].

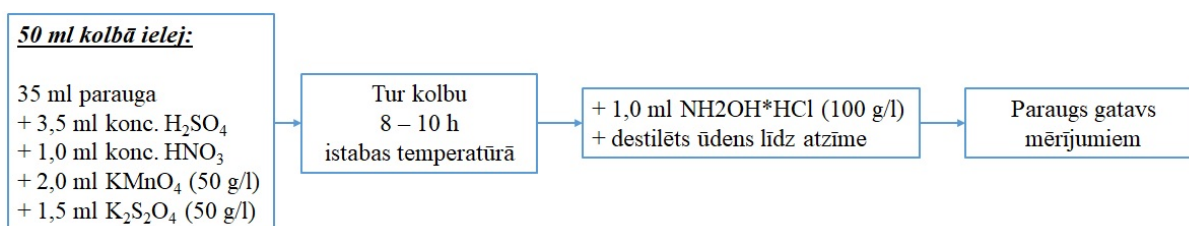
### 2.3.3. Ūdens testa paraugi un to sagatavošana mērījumiem

Dzīvsudraba koncentrācijas mērījumi ūdens paraugos notika Brook Rand Labs organizētā starplaboratoriju pētījuma ietvaros.

Paraugu ievākšanu no trim paraugu ņemšanas vietām, kas atrodas Amerikas Savienoto Valstu Vašingtonas štatā (Heron Pond, Sunset Pond, Everett North), nodrošināja pētījuma organizatori. Pēc paraugu ievākšanas tie tika konservēti ar sālsskābes šķīduma palīdzību, lai nodrošinātu ūdenī esošā dzīvsudraba neiztvaikošanu. Lai maksimāli nodrošinātu paraugu vienādību, tika veikta ievāktu paraugu homogenizācija un rūpīga pārbaude, lai nodrošinātos pret piesārņojumu sagatavošanas laikā [109].

Pēc paraugu saņemšanas 4 nedēļu laikā bija jāveic to analīzes un jāziņo iegūtie rezultāti.

Lai sagatavotu paraugus mērījumiem, tika veikta to mineralizācija, kuras laikā viss paraugā esošais dzīvsudrabs tiek pārvērsts  $Hg^{2+}$  jonos. Secīgu darbību shēma, kādā notiek parauga mineralizācija, parādīta 2.13. attēlā. Pēc mineralizācijas veikšanas paraugs ir gatavs mērījumiem.



2.13. att. Ķīmisko šķīdumu pievienošanas shēma paraugu sagatavošanai ar permanganāta–peroksīda mineralizācijas metodi.

#### Mērījumu metodoloģija un norise

Lai sagatavotu iekārtu darbam, tika veikta tās kalibrācija, izmantojot NIST SRM 3133 standartu dzīvsudraba mērīšanai šķīdumos.

Strādājot ar nelielām dzīvsudraba koncentrācijām, tiek izmantotas divas piltuves — atbalsta piltuve, kurā ieliets NaOH šķīdums iekārtas pasargāšanai no skābju tvaikiem, un darba piltuve, kurā tiek liets SnCl<sub>2</sub> šķīdums jeb tā sauktais atjaunošanas šķīdums un mērāmais paraugs tilpumu attiecībā 2:5. Paraugam sajaucoties ar atjaunošanas šķīdumu, notiek dzīvsudraba jonu pārvēršana atomārajā dzīvsudrabā Hg<sup>0</sup>, kas tālāk ar gaisa plūsmas palīdzību no piltuves nonāk analītiskajā kivetē, kur to reģistrē analizators RA–915M.

Rezultāts tiek izvadīts un saglabāts uz datora, bet gaiss, pēc attīrīšanas absorbcijas filtrā, caur rotametru un sūkni nonāk apkārtējā vidē.

#### **2.3.4. PIRO–915+ palīgierīce Hg koncentrācijas mērījumiem cietās vielās**

Izmantojot RA–915M komplektācijā ar pirolītisko krāsni PIRO–915+ (2.14. attēlā), iespējams veikt dzīvsudraba koncentrācijas mērījumus dažādos bioloģiskos, dabas un pārtikas produktu paraugos. Šīs metodes priekšrocība ir paraugu sagatavošanas vienkāršība – cietus paraugus nav nepieciešams šķīdināt un citādi ķīmiski sagatavot mērījumiem. Minimāla paraugu priekšapstrāde samazina analizējamā elementa zudumu un paraugu piesārņošanas risku.



2.14. att. Dzīvsudraba analizators RA–915M ar palīgierīci PIRO–915+ [107].

Šajā iekārtā ar pirolīzes palīdzību visu paraugā esošo dzīvsudrabu pārvērš atomārajā dzīvsudrabā. Palīgiekārtas shēma redzama 4. pielikumā.

Mērījumiem cietās vielās iespējams sasniegt noteikšanas robežu 0,5 – 5 ng/g (augšņei — zemākā robeža, organiskiem materiāliem — augstākā) [108].

#### **2.3.5. Dabas paraugu vispārīgs apraksts**

Dažādu dabas paraugu izmantošana vides monitoringam ir plaši izmantots paņēmiens piesārņojuma novērtēšanai vidē [27]. Piemēram, putnu gadījumā var analizēt izvēlētā toksiskā elementa klātbūtni asinīs [110], spalvās [110, 111], olās [112, 113] un to čaumalās [113–115] un [P1, P3, P4], arī fēcēs [P3, K10].

Pētnieku interesēs ir pēc iespējas izmantot neinvazīvas metodes, jo tādu paraugu iegūšana ir vienkāršāka un mazāk traucē putniem [113, 115], arī [P1, P4]. Papildus, olu gadījumā – pētot olu čaumalas (šķīlušos olu vai tādu, kas kaut kādu iemeslu dēļ nav veiksmīgi izperētas), netiek ietekmēts dzīvotspējīgo jauno putnu skaits, kas ir īpaši svarīgi aizsargājamu sugu gadījumā [P1]. Tādi Latvijā ir arī melnie stārķi (*Ciconia nigra*), jo dažādu apstākļu ietekmē (mežizstrāde, problēmas ar barības atrašanu, vides piesārņojums) samazinās Latvijā sekmīgi ligzdojošo putnu pāru skaits [26].

Melnie stārķi ir zivjēdājputni, nelielas saldūdeņu zivis sastāda lielāko daļu to ēdienkartes. Šī iemesla dēļ tie ir pakļauti lielākam dzīvsudraba uzņemšanas riskam Hg akumulācijas barības ķēdē dēļ [29, 116].

Papildus informācijai par Hg līmeni dažādos audos un orgānos, iespējams analizēt piesārņojuma rašanās cēloņus un vietu. No paraugu veida atkarīgs, kāda tipa dzīvsudraba ietekmi tie ataino, piemēram, aknas un spalvas parāda Hg, kas krājies ilgākā laika periodā, bet asinis un olas parāda nesēnās ēdienkartes ietekmi, tādēļ tās var saistīt ar Hg piesārņojumu ligzdošanas areālā [116].

Ne vienmēr konkrēts paraugu veids ir pieejams, tas ir sarežģīti iegūstams, vai arī nav ieteicams to ievākt, tādēļ pētnieki pēta, kā savstarpēji saistīti dažādu paraugu veidi. Piemēram, ir pētījumi, kas meklē sakarības starp dzīvdriba koncentrācijām asinīs un olās [117], olas dzeltenu mātā, albumīnā un čaumalās [113–115, 117]. Korelācija starp noteiktiem paraugiem ļauj izvēlēties mazāk invazīvas metodes. Olu gadījumā, ja Hg koncentrācija čaumalās korelē ar olu saturu, tas ļautu ievākt nevis veselas olas, bet pēc perēšanas laika beigām savākt izšķīlušos olu čaumalas, tādējādi gan saglabājot dzīvotspējīgās olas, gan samazinot mijiedarbību ar putniem, tos mazāk traucējot [113, 115].

### **2.3.6. Paraugu ievākšana un sagatavošana mērījumiem**

Šajā darbā tika veikti dzīvsudraba koncentrācijas mērījumi melno stārķu olu čaumalās un fēcēs. Mērījumi tika veikti sadarbībā ar ornitologu Dr. Biol. Māri Strazdu, kurš ievāca un marķēja paraugus.

Paraugi tika ievākti no ligzdvietām visā Latvijas teritorijā.

Pēc savākšanas olu čaumalu paraugi tika notīrīti un izžāvēti istabas apstākļos. Pirms mērījumiem membrānas tika atdalītas no čaumalām, un gan vienas, gan otras tika sasmalcinātas ar piestas un piestālas palīdzību.

Gadījumos, kad nav iespējams atdalīt membrānas no čaumalām, mērījumiem izmanto

jauktus paraugus. Literatūrā minēts, ka bieži čaumalu mērījumos membrānas netiek atsevišķi atdalītas, kā arī tīru čaumalu mērīšanu apgrūtināta tieši piejamās aparatūras ierobežojumi, jo koncentrācijas ir pārsvarā ir ļoti nelielas [114]. Mūsu rīcībā esošā analizatora noteikšanas robeža 0,5 ng/g bija pietiekami zema, lai sekmīgi veiktu mērījumus čaumalās.

Fēču paraugi tika ievākti kopā ar veģetāciju, uz kuras tie atradās (zari, lapas, mizas). Tālāk tie tika marķēti ar ievākšanas laiku un ligzdas numuru. Pirms mērījumu veikšanas mēsli tika pēc iespējas atdalīti no veģetācijas, kā arī tika novērtēts to vizuālais izskats (krāsa).

### *Mērījumu metodoloģija un norise*

Pirms darbu uzsākšanas tika saslēgta iekārta un uzkarstēta pirolītiskā krāsns. Lai sagatavotu iekārtu darbam, bija jāveic tās kalibrēšana ar atbilstošu references materiālu. Čaumalu mērīšanā tika izmantots gliemenes audu standarts ERM-278k (*European Commission Joint Research Centre*), bet fēču mērīšanai – standarts BCR-060 (*Lagarosiphon major, European Commission Joint Research Centre*).

Tālākā darba gaita ir šāda:

- 1) Sagatavotais paraugs tiek ievietots speciālā kvarca laiviņā–karotītē un nosvērts. Parauga iesvars bija vidēji 50 – 100 mg saussvara čaumalām, 20 – 30 mg saussvara membrānām un 10 – 30 mg saussvara fēcēm.
- 2) Laiviņa ar paraugu tiek ievietota pirolītiskās krāsns atomizatora pirmajā kambarī, kur tas tiek uzkarstēts līdz 520 – 580 °C.
- 3) Paraugā esošie dzīvsudraba savienojumi iztvaiko un daļēji sadalās, veidojot metālisko Hg.
- 4) Dzīvsudraba tvaiki kopā ar pārējām gāzveida daļiņām ar gaisa plūsmas palīdzību nonāk atomizatora otrajā kambarī, kur notiek pilnīga Hg savienojumu sagraušana 650 – 750 °C temperatūrā.
- 5) Tālāk gaisa plūsma nogādā Hg atomus analītiskajā ķīvetē (tā uzsildīta līdz 680 – 730 °C), kur tiek izmērīta gaismas absorbcija;
- 6) Iegūtais rezultāts tiek reģistrēts datorprogrammā, un pēc mērījuma veikšanas tiek aprēķināta Hg koncentrācija.

Katram paraugam mērījumi tika atkārtoti vidēji piecas reizes, un datu izkliedes novērtēšanai tika aprēķināta standartnovirze.

### 3. Arsēnu saturošu augstfrekvences bezelektrodu lampu spektrālie mērījumi

Darba ietvaros tika apskatītas 20 arsēnu saturošas augstfrekvences bezelektrodu lampas, kuras var iedalīt divās grupās – 16 lampas bez getera un 4 lampas ar tajās ievietotu geteru.

Lai katru lampu varētu identificēt, izgatavojot tām tiek piešķirts kārtas numurs. Attēlojot rezultātus, izmantots šis, lampām piešķirtais, numurs. Lampas ar geteru apzīmētas ar „G” (G1, G2, G3, G4), lampas bez getera apzīmētas ar „L” (L1, L2, L3, L4, L5, L8, L11, L13, L14, L15, L16, L17, L18, L19, L21, LK).

Visas darbā pētītās As spektrālīnijas un to raksturlielumi doti 3.1. tabulā. Īpaša uzmanība tika pievērsta rezonanses spektrālīnijām ar viļņu garumiem 189,0 nm, 193,8 nm un 197,3 nm.

3.1. tabula.

Darbā izmantoto arsēna spektrālīniju viļņu garumi, līmeņi un pārejas varbūtības [105].			
Viļņa garums $\lambda$ , nm	Apakšējais līmenis	Augšējais līmenis	Pārejas varbūtība $A_{ik}$ , $10^8 \text{ s}^{-1}$
189,0	$4s^2 4p^3 [^4S_{3/2}^o]$	$4s^2 4p^2(^3P)5s [^4P_{5/2}]$	2,7
193,8	$4s^2 4p^3 [^4S_{3/2}^o]$	$4s^2 4p^2(^3P)5s [^4P_{3/2}]$	2,2
197,3	$4s^2 4p^3 [^4S_{3/2}^o]$	$4s^2 4p^2(^3P)5s [^4P_{1/2}]$	2,0
235,0	$4s^2 4p^3 [^2D_{3/2}^o]$	$4s^2 4p^2(^3P)5s [^2P_{1/2}]$	3,1
245,7	$4s^2 4p^3 [^2D_{5/2}^o]$	$4s^2 4p^2(^3P)5s [^4P_{3/2}]$	0,072
278,0	$4s^2 4p^3 [^2P_{3/2}^o]$	$4s^2 4p^2(^3P)5s [^2P_{3/2}]$	0,78

Arsēna lampu spektri tika pētīti atkarībā no

- 1) to izgatavošanas veida (ar geteru un bez getera);
- 2) ierosmes ģeneratora sprieguma vai jaudas;
- 3) izmantotā ģeneratora veida.

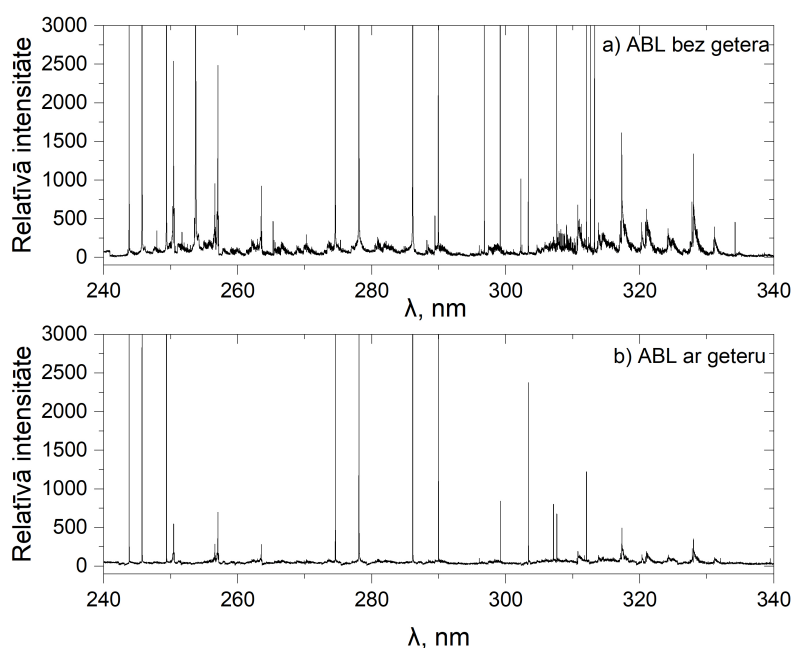
Darba ietvaros tika novērtēta As spektrālīniju pašabsorbciija, intensitāte un starojuma stabilitāte, pētīts As lampu pašmodulācijas režīms, kā arī novērtēta lampās esošās gāzes temperatūra.

### 3.1. Getera ietekmes uz arsēna augstfrekvences bezelektrodu lampas spektriem noteikšana

Getera galvenais mērķis ir „savākt” izgatavošanas procesā lampā nonākušos piemaisījumus, kas var ietekmēt lampu darbību, un panākt, ka spektrā galvenokārt novērojamas tikai arsēna un argona spektrālīnijas.

Lampu izgatavošanas procesā tajās nonāk dažādi ūdeņradi, skābekli, slāpekli un oglekli saturoši savienojumi, piemēram  $\text{OH}^-$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  u.c.

Neliels spektra, kurā novērojamas molekulu joslas, piemērs redzams 3.1. a) attēlā, kurā parādīts lampas bez getera spektra diapazons no 240 nm līdz 340 nm ar labi redzamām molekulu joslām 250–300 nm rajonā, pie 306 nm un 310–335 nm rajonā. Lampai ar geteru reģistrētais spektrs šajā diapazonā, tādus pašos apstākļos, parādīts 3.1. b) attēlā. Salīdzinot abus attēlus, redzams, ka piemaisījumu molekulu intensitātes ir vairākas reizes mazākas.

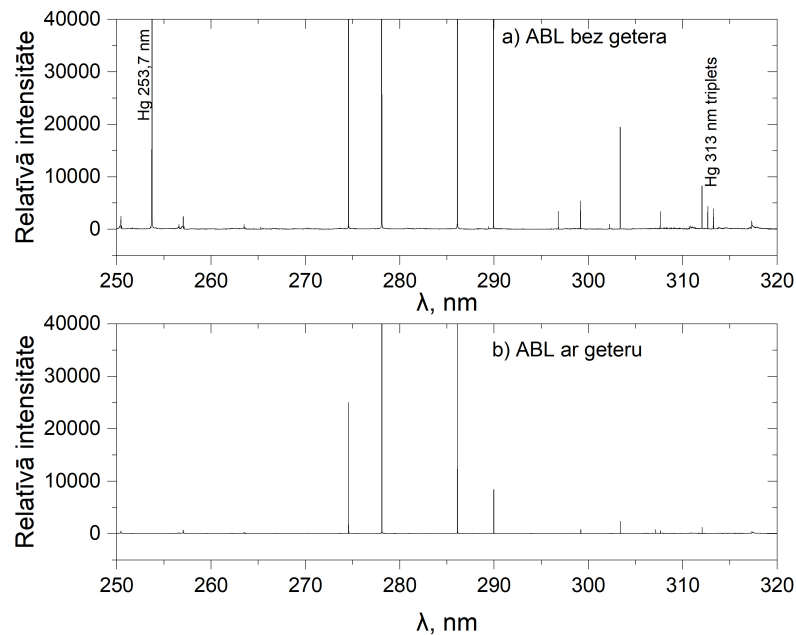


3.1. att. As ABL spektra diapazons no 240 nm līdz 340 nm a) lampai bez getera; b) lampai ar geteru.

Lampu izgatavošanā izmantotajam arsēnam bieži ir novērojams neliels dzīvsudraba piejaukums. Hg 253,7 nm un 313 nm tripleta (312,6 nm, 313,15 nm un 313,18 nm) spektrālīniju klātbūtne As ABL bez getera redzama 3.2. a) attēlā. Savukārt 3.2. b) attēlā parādīts tas pats spektra rajons no 250 nm līdz 320 nm lampai ar geteru, un šajā gadījumā Hg spektrālīnijas nav novērojamas.

Izmaiņas, kas novērojamas 3.1. un 3.2. attēlos redzamajos spektros, parāda, ka geters darbojas. Tā klātbūtnē ievērojami samazinās nevēlamo piemaisījumu daudzums.





3.2. att. As ABL spektra diapazons no 250 nm līdz 320 nm a) lampai bez getera; b) lampai ar geteru.

### 3.2. Arsēna spektrālīniju intensitāšu pētījumi

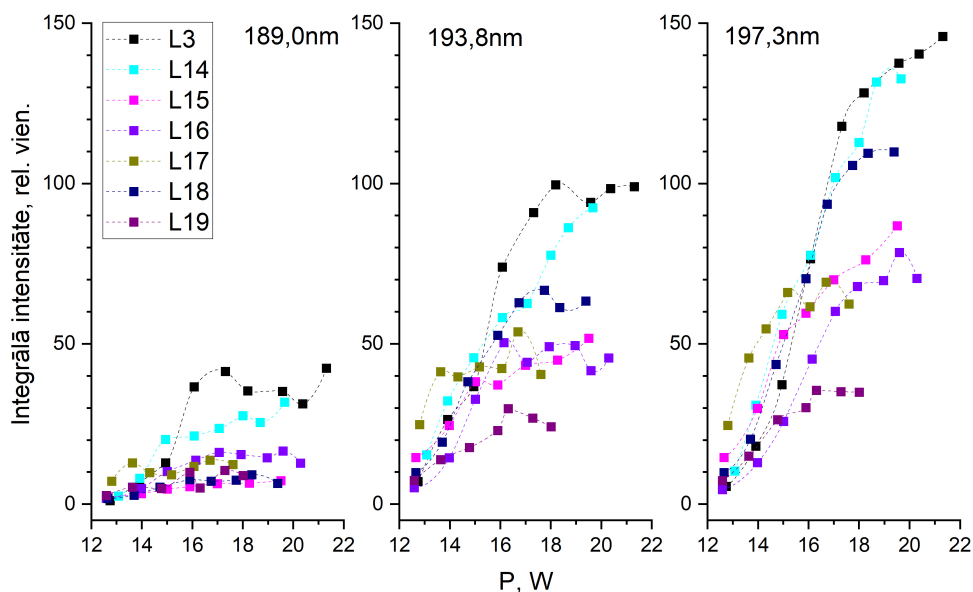
Spektrālīniju relatīvās intensitātes tika reģistrētas ar Jobin Yvon spektrometru (skat. 2.2.2. nodaļu). Integrālo intensitāšu iegūšanai tika izmantota programmas OriginPro 2019b funkcija *Integrate*.

Katra spektrālīnija pie katras jaudas vērtības tika reģistrēta 5 reizes, un no tām aprēķināta vidējā vērtība. Spektrālīniju intensitātes atšķirību raksturošanai izmantota standartnovirze. Iegūtās kļūdas vērtības bija atkarīgas no spektrālīniju intensitātes – mazākām intensitātēm standartnovirzes vērtības bija lielākas, tomēr, ar atsevišķiem izņēmumiem, relatīvās kļūdas nepārsniedza 5 % robežu.

#### 3.2.1. Arsēna rezonanses spektrālīniju relatīvās intensitātes

Viens no svarīgiem lampu darbības novērtēšanas soļiem ir spektrālīniju intensitātes izmaiņu noteikšana atkarībā no ierosmes ģenerators jaudas (vai sprieguma, strāvas). 3.3. attēlā parādīta intensitātes izmaiņa atkarībā no ierosmes ģenerators jaudas 12 – 22 W diapazonā trim arsēna rezonanses līnijām 189,0 nm, 193,8 nm un 197,3 nm septiņās As ABL, kuras nesatur geteru. Pārējās 9 no apskatītajām 16 lampām pie salīdzinoši zemas ģenerators jaudas pārgāja pašmodulācijas režīmā (skat. 3.5. nodaļu), tādēļ tās šajos grafikos netika iekļautas.

Teorētiski ir sagaidāms (skat. 3.1. tabulu), ka visintensīvākā būs 189,0 nm spektrālīnija, bet 197,3 nm spektrālīnijas intensitāte būs vismazākā. No 3.3. attēla redzams, ka izmērītās 189,0 nm spektrālīnijas intensitātes ir vairākas reizes mazākas par 193,8 nm un 197,3 nm spek-



3.3. att. Relatīvās intensitātes izmaiņas atkarībā no ierosmes ģeneratora jaudas 12 – 22 W diapazonā arsēna rezonanses spektrālīnijām ar viļņu garumiem 189,0 nm, 193,8 nm un 197,3 nm augstfrekvences bezelektrodu lampās bez ģenera. Piezīme: uzskatāmībai eksperimentāli iegūtie punkti savienoti ar līniju.

trāllīniju intensitātēm. Līdzīgi novērojams, ka 197,3 nm līnijas intensitātes ir augstākas par 193,7 nm līnijas intensitātēm.

Šīs atšķirības ir saistītas ar diviem faktoriem – pirmkārt, spektrometra jutība 180 – 200 nm rajonā strauji mainās, un pie 189 nm tā ir zemāka (skat. spektrometra Jobin Yvon jutības līkni 2. pielikuma P2.2. attēlā), un, otrkārt, rajonā no 180 – 200 nm strauji pieaug gaisā esošā skābekļa absorbcijas spēja (skat. skābekļa absorbcijas līkni 2. pielikuma P2.1. attēlā). No gaismas avota līdz spektrometra matricai starojumam jāveic relatīvi liels attālums gaisā (2 m), un tādēļ gaisā esošais skābeklis var daļu šī starojuma absorbēt. Abu šo iemeslu dēļ novērotā 189,0 nm spektrālīnijas intensitāte ir mazāka nekā abām pārējām rezonanses līnijām.

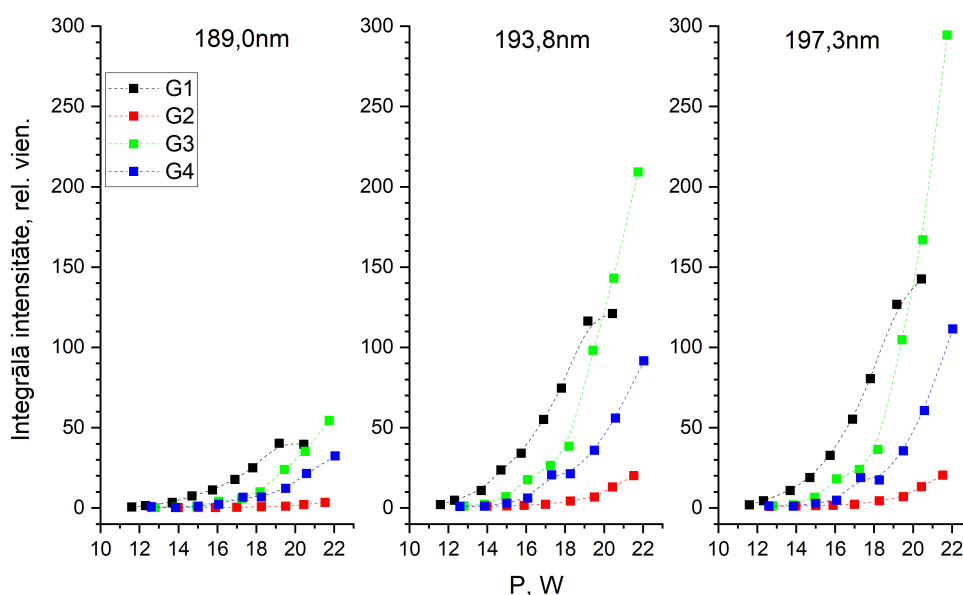
Izmantojot ABL atomu absorbcijas spektrometros, starojumam veicamais attālums ir mazāks, tomēr gaisā esošais skābeklis var to daļēji absorbēt. Tas jāņem vērā, izvēloties absorbcijas mērījumiem piemērotāko spektrālīniju.

Salīdzinot datus par vairākām ABL, redzams, ka starojuma intensitāte lampās nedaudz atšķiras. Lampu L3 un L14 spektrālīnijām novērojama lielāka relatīvā intensitāte nekā pārējās lampās. Atšķirības starp lampām skaidrojamas ar tādiem faktoriem kā lampu izgatavošanas process un darbināšanas apstākļi. Lai gan lampas parasti tiek izgatavotas nelielās grupās, katra no tām uzskatāma par atsevišķu indivīdu, jo daļa izgatavošanas soļu, kā piemēram, nokausēšana un apstrāde pēc nokausēšanas, tiek veikti katrai lampai atsevišķi. Savukārt darbināšanas apstākļus ietekmē apkārtējā vide, piemēram, temperatūra, un lampas novietojums ierosmes ģenerators spolē. Lai labāk varētu salīdzināt lampas savā starpā, tiek maksimāli izvēlēti vienādi mērīšanas

apstākļi, tomēr iespējamas novirzes.

Vienlaikus, redzams, ka lampu grupā novērojamas kopīgas tendences – visās lampās saglabājas iepriekš aprakstītā spektrālīniju attiecība, spektrālīniju intensitātes ir ar pietiekami līdzīgām vērtībām. Visām lampām novērojams sagaidāmais spektrālīniju intensitātes pieaugums, palielinot ierosmes ģenerators jaudu. Pie augstākām jaudas vērtībām redzams, ka starojums sāk sasniegt piesātinājumu un intensitāte tālāk nepieaug. Viens no iespējamajiem skaidrojumiem tam ir šo spektrālīniju pašabsorbcija (skat. 1.2.3. nodaļu).

Četras no pētītajām 20 As ABL bija ar geteru. Tām As rezonanses līniju 189,0 nm, 193,8 nm un 197,3 nm intensitāšu izmaiņa atkarībā no ierosmes ģenerators jaudas 11 – 22 W diapazonā parādīta 3.4. attēlā.



3.4. att. Relatīvās intensitātes izmaiņas atkarībā no ierosmes ģenerators jaudas 11 – 22 W diapazonā arsēna rezonanses spektrālīnijām ar viļņu garumiem 189,0 nm, 193,8 nm un 197,3 nm augstfrekvences bezelektrodu lampās ar geteru. Piezīme: uzskatāmībai eksperimentāli iegūtie punkti savienoti ar līniju.

Arī lampām ar geteru novērojams, ka 189,0 nm spektrālīnijai reģistrēta viszemākā intensitāte, bet 197,3 nm spektrālīnijai – visaugstākā intensitāte. Spektrālīniju intensitāte pie mazākām ierosmes ģenerators jaudām ir līdzīga visās četrās lampās, bet, jaudai palielinoties, intensitātes lampās pieaug atšķirīgi strauji. Vismazākās relatīvās intensitātes vērtības novērotas G2 lampai, savukārt visaugstākās – G3 lampai.

Salīdzinot lampas bez getera un lampas ar geteru, redzams, ka relatīvā intensitāte G1 un G4 lampām ir līdzīga tai, kāda reģistrēta lampām bez getera. Attiecīgi lampai G3 spektrālīniju intensitāte ir augstāka, bet G2 lampai nedaudz zemāka nekā lampām bez getera. Atšķirībā no lampām bez getera, lampām ar geteru novērots straujš intensitāšu pieaugums, palielinot ierosmes ģenerators jaudu. Dotajā jaudas diapazonā netiek novērota starojuma piesātināšanās. To

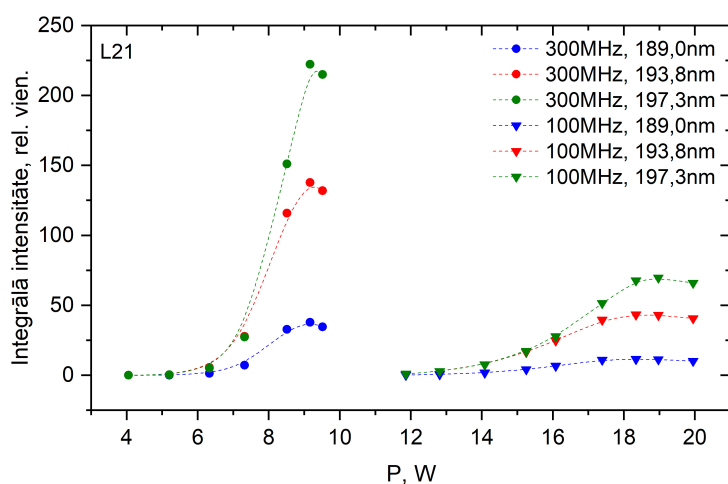
varētu skaidrot ar getera spēju piesaistīt tos atomus un molekulas, kas potenciāli varētu samazināt emisijas starojuma intensitāti.

Var secināt, ka getera pievienošana uzlabo lampu spektrālās īpašības.

### 3.2.2. Ierosmes ģenerators ietekme uz spektrālīniju intensitāti

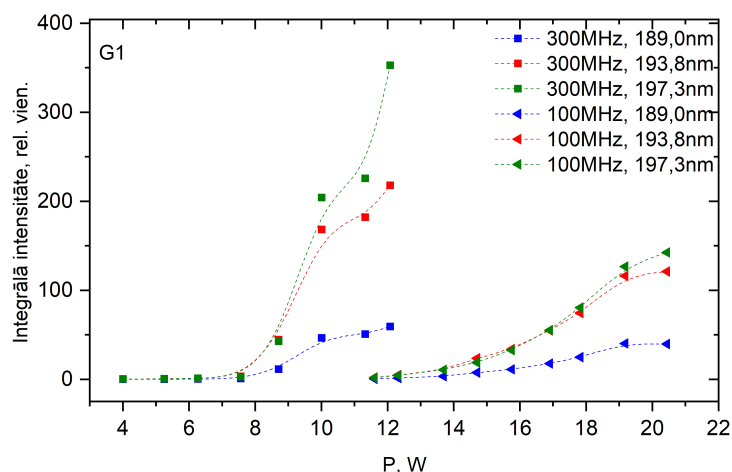
Dažas As lampas tika pētītas izmantojot 2 ģeneratorus – ar ierosmes frekvenci 300 MHz (darba režīma spriegums 9 – 15 V) un 100 MHz (darba režīma spriegums 20 – 29 V). 100 MHz frekvences ierosmes ģenerators tika darbināts pie 20 – 29 V sprieguma, kas atkarībā no lampām pievadītās strāvas, atbilda apmēram 11,5 – 20,5 W jaudai. 300 MHz frekvences ierosmes ģenerators tika darbināts pie 9 – 15 V sprieguma, kas attiecīgi atbilda apmēram 4,0 – 12,0 W jaudai. Izvēlētais darbināšanas spriegums saistīts ar lampās notiekošajiem procesiem – izvēlēts diapazons, kurā reģistrētais As spektrālīniju starojums ir pietiekami intensīvs (novērojama  $H$ -izlāde) un stabils (pie augstākām jaudas vērtībām iespējama pašmodulācijas režīma sākšanās).

Iegūtās relatīvo intensitāšu vērtības As 189,0 nm, 193,8 nm un 197,3 nm spektrālīnijām atkarībā no ierosmes ģenerators jaudas lampai bez getera parādītas 3.5. attēlā, bet lampai ar geteru – 3.6. attēlā.



3.5. att. Rezonanses spektrālīniju 189,0 nm, 193,8 nm un 197,3 nm intensitāšu salīdzinājums atkarībā no ierosmes ģenerators jaudas, izmantojot ģeneratorus ar 300 MHz (pa kreisi) un 100 MHz (pa labi) ierosmes frekvenci, lampai bez getera. Piezīme: uzskatāmībai eksperimentāli iegūtie punkti savienoti ar līniju.

Abām lampām, izmantojot 300 MHz frekvences ierosmes ģenerators, As rezonanses līniju emisija ir ar lielāku intensitāti nekā izmantojot 100 MHz frekvences ierosmes ģenerators. Lampas bez getera gadījumā visām 3 spektrālīnijām ar 300 MHz frekvences ierosmes ģenerators iegūtā maksimālā relatīvā intensitāte ir apmēram 3 reizes augstāka nekā ar 100 MHz frekvences ierosmes ģenerators. Lampas ar geteru gadījumā intensitāšu attiecība ir mazāka – 189,0 nm spektrālīnijai relatīvās intensitātes ir savā starpā līdzīgas, bet 193,8 nm un 197,3 nm



3.6. att. Rezonances spektrālīniju 189,0 nm, 193,8 nm un 197,3 nm intensitāšu salīdzinājums atkarībā no ierosmes ģenerators jaudas, izmantojot ģenerators ar 300 MHz (pa kreisi) un 100 MHz (pa labi) ierosmes frekvenci, lampai ar geteru. Piezīme: uzskatāmībai eksperimentāli iegūtie punkti savienoti ar līniju.

līnijām maksimālā intensitāte atšķiras apmēram 2 – 2,5 reizes. Jebkurā gadījumā redzams, ka augstfrekvences bezelektrodu lampās ar geteru spektrālīniju intensitātes ir lielākas.

Tāpat redzams, ka, izmantojot 300 MHz frekvences ģenerators, nepieciešama mazāka darbināšanas jauda, lai sasniegtu augstas intensitātes – tās iespējams sasniegt pie 10 – 12 W jaudas lampā ar geteru un 8 – 10 W jaudas lampā bez getera. Ierosinot ar 100 MHz frekvences ģenerators, augstākās spektrālīniju intensitātes sasniedzamas pie 18 – 20 W jaudas.

Darbināšana pie mazākas jaudas pagarina arī lampas dzīves laiku [9], tādēļ ģenerators ar augstāku darbināšanas frekvenci ir potenciāli piemērotāks AAS lampu ierosmei.

### 3.3. Pašabsorbcija

Viena no galvenajām prasībām ABL tās izmantošanai AAS ir minimāla izmantoto spektrālīniju pašabsorbcija, jo tās ietekmē samazinās līniju intensitāte un tās kļūst platākas.

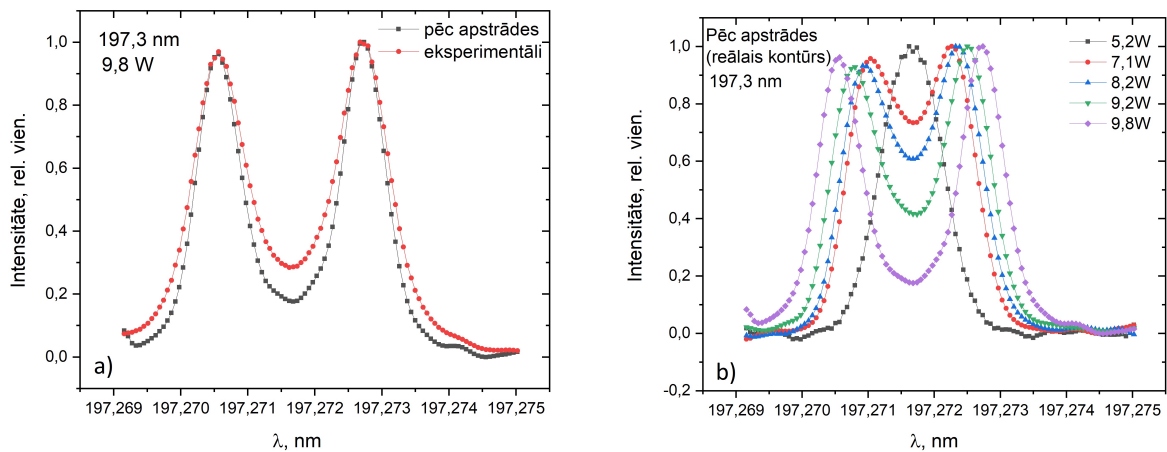
Lai noteiktu pašabsorbcijas ietekmi, As spektrālīnijas tika mērītas ar Furjē spektrometru (skat. 2.2.3. nodaļu) [P2, P5]. Tomēr arī šajā gadījumā, lai iegūtu reālos līniju profilus un varētu novērtēt pašabsorbcijas klātbūtni, no eksperimentāli iegūtā spektra nepieciešams noņemt spektrometra aparatūras funkciju (skat. 1.2.2. nodaļu).

Tālāk aplūkots As rezonances spektrālīniju pašabsorbcija divās arsēna lampās.

Pirmajā lampā uzmanība vairāk pievērsta 197,3 nm spektrālīnijai [P5].

3.7. a) attēlā parādīts As 197,3 nm spektrālīnijas kontūrs pie 9,8 W ģenerators jaudas pirms un pēc spektrometra aparatūras funkcijas noņemšanas. Redzams, ka, lai gan aparatūras funkcija tikai nedaudz ietekmē līnijas platumu, tomēr tā „slēpj” līnijas pašapgriešanās dziļumu.

3.7. b) attēlā apkopoti 197,3 nm spektrālīnijas kontūri pie ierosmes ģenerators jaudas

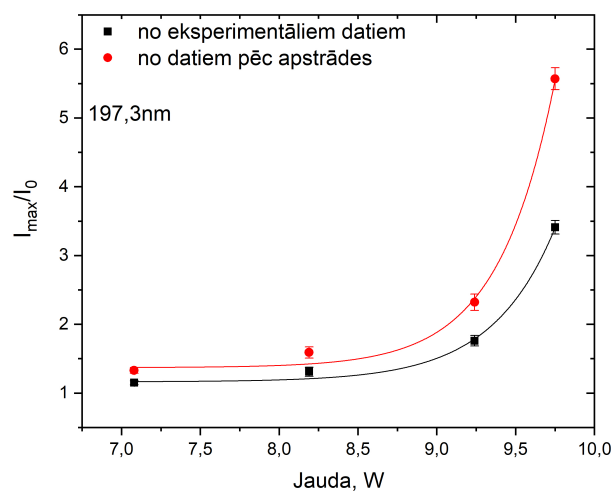


3.7. att. As 197,3 nm spektrālīnijas kontūrs un tā izmaiņas: a) eksperimentāli uzņemtais kontūrs un kontūrs pēc aparātūras funkcijas noņemšanas, b) kontūra izmaiņas atkarībā no ierosmes ģenerators jaudas 5,2 – 9,8 W diapazonā, pēc aparātūras funkcijas noņemšanas [P5]. Piezīme: uzskatāmībai eksperimentāli iegūtie punkti savienoti ar līniju.

vērtībām robežās no 5,2 W līdz 9,8 W. Pie 5,2 W līnija nav pašapgriezta, bet, palielinot jaudu, tā pašapgriežas un iekritums līnijas centrā padziļinās, vienlaikus pieaug arī līnijas platums.

Spektrālīniju pašabsorbciju var raksturot ar pašabsorbcijas koeficientu  $I_{max}/I_0$ , kur  $I_{max}$  ir spektrālīnijas maksimālā intensitāte, bet  $I_0$  ir intensitāte spektrālīnijas centrā (skat. 1.2.3. nodaļu).

Kā jau 3.7. b) attēlā varēja redzēt, pieaugot ģenerators jaudai, pašabsorbcija pieaug. 3.8. attēlā, parādīta attiecības  $I_{max}/I_0$  izmaiņa atkarībā no ierosmes ģenerators jaudas. Pašabsorbcijas koeficients noteikts gan eksperimentāli reģistrētajam spektrālīnijas kontūram, gan kontūram pēc spektrometra aparātūras funkcijas noņemšanas.



3.8. att. Pašabsorbcijas koeficienta  $I_{max}/I_0$  pirms un pēc aparātūras funkcijas noņemšanas izmaiņa atkarībā no ierosmes ģenerators jaudas As 197,3 nm spektrālīnijai [P5, K12]

Iegūtās pašabsorbcijas koeficienta  $I_{max}/I_0$  vērtības iespējams aproksimēt izmantojot eks-

ponentes vienādojumu

$$y = Ae^{-x/t} + y_0. \quad (3.1)$$

Izmantojot programmas OriginPro2019b funkciju *Simple Fit* tika iegūti atbilstošie vienādojuma koeficienti  $A$ ,  $t$  un  $y_0$ , kas apkopoti 3.2. tabulā.

3.2. tabula.

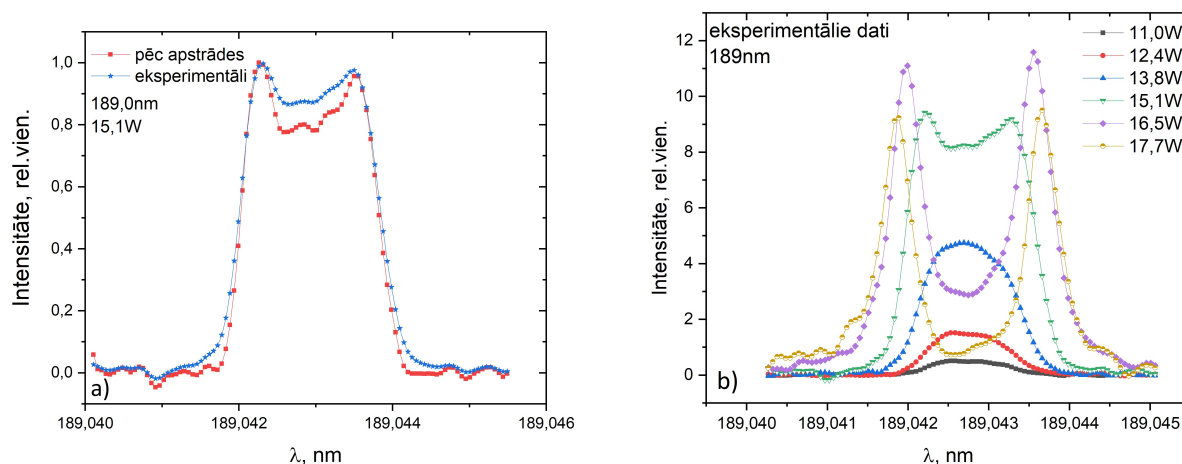
**Aproximācijai izmantotā eksponentes vienādojuma 3.1. pēc piedzišanas iegūtie koeficienti un līknes raksturojošie  $R^2$  koeficienti.**

Dati	$A$	$t$	$y_0$	$R^2$
eksperimentālie	$5,69 \cdot 10^{-11}$	-0,40	1,16	0,98
pēc apstrādes	$6,11 \cdot 10^{-12}$	-0,36	1,37	0,98

Var secināt, ka pašabsorbijas koeficienta vērtība, pieaugot ierosmes ģenerators jaudai, pieaug eksponenciāli. Balstoties uz datiem par pašabsorbiju, šīs lampas optimālā darbības jauda ir aptuveni 9 W.

Savukārt, salīdzinot pašabsorbijas koeficienta vērtības spektrālīnijai pirms un pēc aparatūras funkcijas noņemšanas, redzams, ka pie lielākas ierosmes ģenerators jaudas koeficienti atšķiras vairāk – aparatūras funkcija vairāk ietekmē reālo līnijas kontūru un slēpj pašabsorbiju.

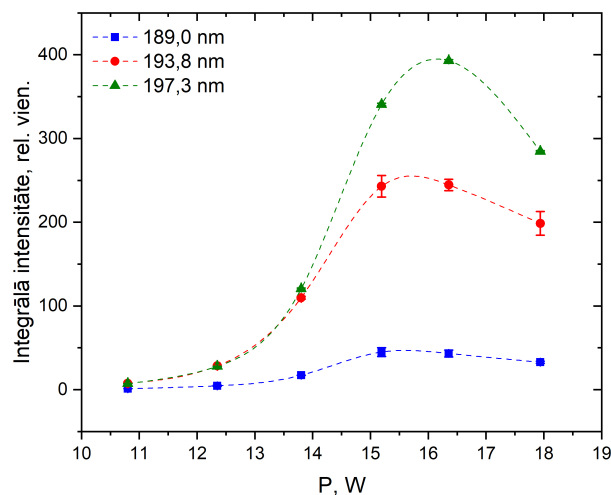
Līdzīgi procesi tika novēroti arī otrā pētītajā ABL. 3.9. a) attēlā parādīts As 189,0 nm spektrālīnijas kontūrs pie 15,1 W ģenerators jaudas pirms un pēc aparatūras funkcijas noņemšanas. Arī šai līnijai redzams, ka aparatūras funkcija maskē pašabsorbijas iekritienu.



3.9. att. As 189,0 nm spektrālīnijas kontūrs un tā izmaiņas: a) eksperimentāli reģistrētais kontūrs un kontūrs pēc aparatūras funkcijas noņemšanas, b) kontūra izmaiņas atkarībā no ģenerators jaudas 11,0 līdz 17,7 W diapazonā, eksperimentālie dati [P2] Piezīme: uzskatāmībai eksperimentāli iegūtie punkti savienoti ar līniju.

3.9. b) attēlā salīdzināti As 189,0 nm spektrālīnijas kontūri pie ģenerators jaudām no 11,0 W līdz 17,7 W pirms aparatūras funkcijas noņemšanas. Spektrālīnijas intensitāte pieaug pie jaudas vērtībām līdz 13,8 W, pie 15,1 W intensitāte ir vēl augstāka, bet jau redzams pašabsorbijas iekritiens, kas pie 16,5W un 17,7 W kļūst izteiktāks.

Salīdzinot spektrālīniju intensitātes 3.9. b) attēlā un 3.10. attēlā, var secināt, ka visdrīzāk 3.10. attēlā redzamo spektrālīniju intensitātes krišanos pie lielākām jaudas vērtībām var skaidrot ar pašabsorbcijas klātbūtni.



3.10. att. As rezonances spektrālīniju 189,0 nm, 193,7 nm un 197,3 nm intensitātes izmaiņa atkarībā no ierosmes ģenerators jaudas [P2]. Piezīme: uzskatāmībai eksperimentāli iegūtie punkti savienoti ar līniju

Visām trim arsēna rezonances līnijām tika kvantitatīvi novērtēta pašabsorbcija ar koeficienta  $I_{max}/I_0$  palīdzību. Koeficienta vērtības pie sešām ģenerators jaudas vērtībām apkopotas 3.3. tabulā.

3.3. tabula.

Pašabsorbcijas koeficients As 189,0 nm, 193,8 nm un 197,3 nm spektrālīnijām pēc aparātūras funkcijas noņemšanas un pie dažādām ģenerators jaudas vērtībām [P2].

	$I_{max}/I_0$					
Jauda, W	11,0	12,4	13,8	15,1	16,5	17,7
189,0 nm	1,0	1,0	1,0	1,2	5,4	31,0
193,8 nm	1,0	1,0	1,0	1,5	7,2	38,6
197,3 nm	1,0	1,0	1,0	1,1	2,8	8,9

Vismazākā pašabsorbcija novērojama 197,3 nm spektrālīnijai, kas arī bija sagaidāms, jo šai līnijai ir mazākā pārejas varbūtība no apskatītajām As rezonances līnijām (3.1. tabula).

Nemot vērā pārejas varbūtību vērtības, 189,0 nm spektrālīnijai būtu jābūt visvairāk pašabsorbētai, tomēr šajā pētījumā tas netika apstiprināts. Tā kā 189,0 nm spektrālīnijas intensitāti visvairāk ietekmē gaisā esošā skābekļa absorbcijas spēja, iespējams, intensitātes zudums ietekmēja arī novērojamo pašabsorbciju. Darbam ar viļņu garumiem, kas īsāki par 190 nm, būtu noderīgi starojuma spektru reģistrāciju veikt arī bezskābekļa vidē.

Tā kā, palielinot jaudu, tiek sagaidīts spektrālīniju intensitātes pieaugums, savukārt, pie lielākām jaudām novērojama pašabsorbcija, var secināt, ka šīs lampas optimālā darbināšanas jauda pēc šiem parametriem ir aptuveni 14 W.



### 3.4. Starojuma stabilitāte

Starojuma stabilitāte ir viens no galvenajiem parametriem, kas raksturo gaismas avotu piemērotību izmantošanai AAS. Lampu stabilitāti raksturo vairāki parametri – starojuma stabilizēšanās pēc ieslēgšanas, stabilitāte mērījumu laikā (īstermiņa stabilitāte – dažas minūtes, dažas stundas), ilgtermiņa stabilitāte (lampas dzīveslaiks), nestabils darbības režīms (pašmodulācija).

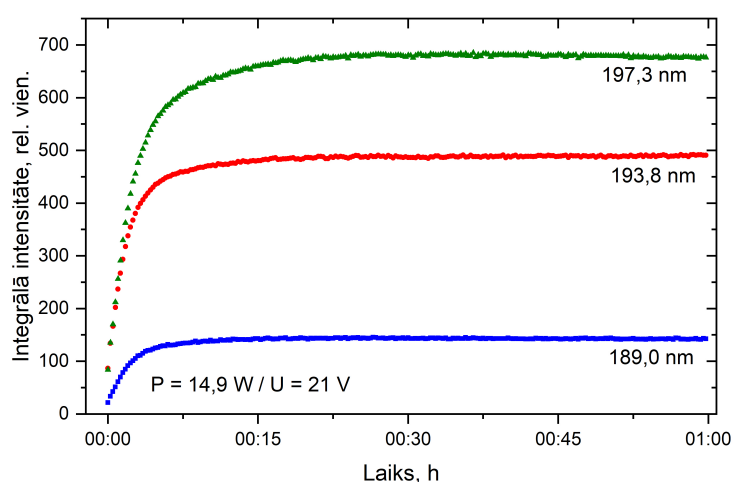
#### *Starojuma stabilitāte mērījumu laikā*

Tā kā AAS tiek mērīta starojuma absorbcija, ja mērījuma veikšanas laikā spektrometra gaismas avota starojuma intensitāte nav vienmērīga, iegūtais rezultāts var būt kļūdainis. Šī iemesla dēļ nepieciešams pārliecināties, ka izvēlētajā darbības režīmā lampas starojums laikā ievērojami nemainās.

Ievietojot analizatorā gaismas avotu un to ieslēdzot, nepieciešams pagaidīt, kamēr gaismas avots uzsilst un starojums stabilizējas.

Lampas starojuma stabilitātes raksturošanai ilgākā laika periodā, kas salīdzināms ar lampas darbību mērījumu laikā AAS, tika uzņemts stabilitātes grafiks As rezonanses līnijām, izmantojot Jobin Yvon spektrometru. Kopējais spektra reģistrēšanas laiks bija viena stunda, spektrs tika reģistrēts ik pēc 15 s.

Iegūtie rezultāti 189,0 nm, 193,8 nm un 197,3 nm spektrālīniju integrālo intensitāšu izmaiņai stundas laikā attēloti 3.11. attēlā.



3.11. att. As 189,0 nm, 193,8 nm un 197,3 nm spektrālīniju stabilitāte 1h laikā [P2, K5].

Pēc ieslēgšanas lampa apmēram 15 minūtes iesilst. Šajā laikā starojuma intensitāte strauji pieaug un tad sāk piesātināties.

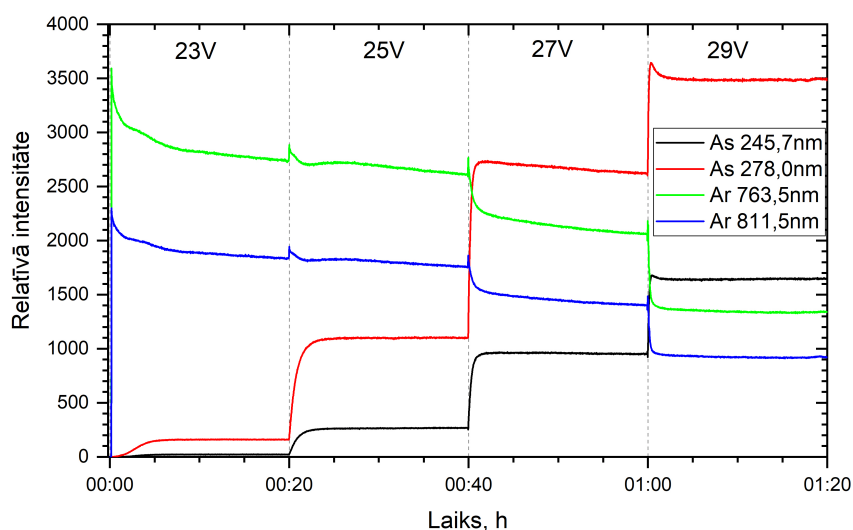
Kad starojums nostabilizējies, 189,0 nm spektrālīnijas integrālā intensitāte svārstījās ap vidējo vērtību 148 relatīvās vienības robežās no 145 līdz 151 relatīvajai vienībai ar standartno-

virzi 1 relatīvā vienība. 193,8 nm spektrālīnijas integrālā intensitāte svārstījās ap vidējo vērtību 491 relatīvā vienība robežās no 483 līdz 496 relatīvajām vienībām ar standartnovirzi 2 relatīvās vienības. 197,3 nm spektrālīnijas integrālā intensitāte svārstījās ap vidējo vērtību 684 relatīvās vienības robežās no 677 līdz 690 relatīvajām vienībām ar standartnovirzi 2 relatīvās vienības.

Procentuāli stabilitātes fluktuācijas attiecīgi bija 0,7% 189,0 nm spektrālīnijai, 0,4% 193,8 nm spektrālīnijai un 0,3% 197,3 nm spektrālīnijai. Literatūrā minēts, ka stabiliem gaismas avotiem starojuma fluktuācijas nepārsniedz 2% [13]. Darbā apskatītā lampa šo vērtību nepārsniedz un pie konkrētā ierosmes ģenerators sprieguma uzskatāma par stabili.

Lai varētu salīdzināt gan As, gan Ar spektrālīniju izmaiņas laikā, tās nepieciešams uzņemt vienlaicīgi. Spektra diapazonam no 180 nm – 850 nm šādu iespēju nodrošina Avantes spektrometrs (skat. 2.2.1. nodaļu). Avantes spektrometra ierobežotās jutības spektra apgabalā pie viļņu garumiem, kas īsāki par 200 nm, dēļ 189,0 nm, 193,8 nm un 197,3 nm spektrālīnijām bija ļoti zema intensitāte, tādēļ lampā notiekošo procesu attēlošanai tika izvēlētas citas As spektrālīnijas – 245,7 nm un 278,0 nm.

245,7 nm un 278,0 nm As spektrālīniju un 763,5 nm un 811,5 nm Ar spektrālīniju stabilizācija 20 min laikā pēc ierosmes ģenerators sprieguma iestatīšanas pie ierosmes ģenerators spriegumiem 23 V, 25 V, 27 V un 29 V parādīta 3.12. attēlā [K18]. Šajā nodaļā lampu starojuma izmaiņas aprakstītas atkarībā no ierosmes ģenerators sprieguma nevis jaudas. Spriegums kā raksturlielums izvēlēts, jo lampām pievadītā jauda tiek kontrolēta ar sprieguma palīdzību.



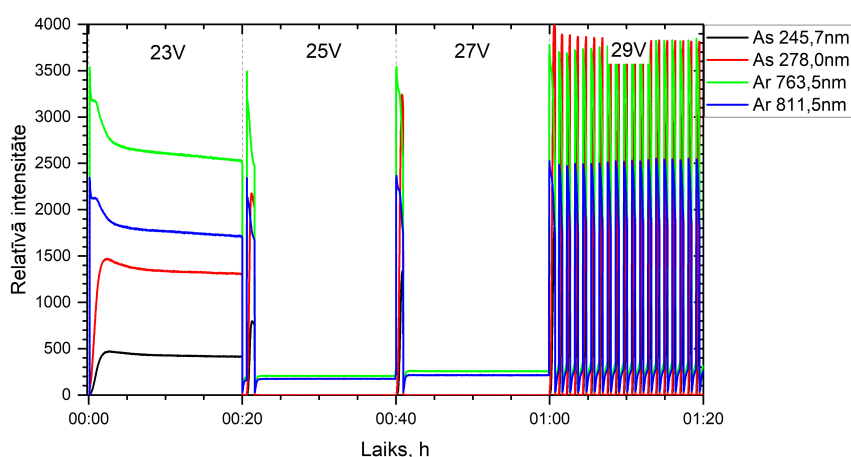
3.12. att. As 245,7 nm, As 278,0 nm, Ar 763,5 nm un Ar 811,5 nm spektrālīniju intensitātes izmaiņas 20 min laikā pēc ierosmes ģenerators sprieguma vērtību 23 V, 25 V, 27 V un 29 V iestatīšanas. Spektri uzņemti lampai, kas darbojas stabili [K18].

Uzreiz pēc ģenerators sprieguma iestatīšanas novērojama strauja intensitātes izmaiņa, pēc tam notiek starojuma stabilizēšanās laikā. Sākotnējā stabilizācija jeb gaismas avota iesilšana

notiek apmēram 5 – 15 minūtes, pēc kurām tas ir gatavs darbam. Izlādes sākumā lampā ir tikai bufergāzes atomi, tādēļ intensīvākas ir argona spektrālīnijas, bet, lampai iesilstot, pieaug As tvaiku spiediens, un attiecīgi As izlādes intensitāte. Palielinot ierosmes ģenerators spriegumu, sākas argona izlādes samazināšanās – As spektrālīniju intensitāte pieaug, bet Ar spektrālīniju intensitāte krītas [K18].

3.13. attēlā parādīts piemērs As ABL, kura, mainot ģenerators spriegumu, pāriet pašmodulācijas režīmā. Pie 23 V sprieguma lampa darbojas stabilā režīmā. Palielinot spriegumu līdz 25 V un 27 V, lampa pāriet  $E$ -izlādē, kad novērojams zemas intensitātes starojums. Pie 29 V sprieguma lampa sāk darboties pašmodulācijas režīmā. Šāda lampa nav piemērota izmantošanai AAS pie augstām sprieguma vērtībām, jo pie 25 V un 27 V sprieguma As spektrālīnijām ir nepietiekami augsta intensitāte, savukārt pie 29 V sprieguma lampas starojums ir laikā mainīgs. Bet to var izmantot pie 23 V un zemākiem spriegumiem.

Sīkāk pašmodulācija apskatīta 3.5. nodaļā.



3.13. att. As 245,7 nm, As 278,0 nm, Ar 763,5 nm un Ar 811,5 nm spektrālīniju intensitātes izmaiņas 20 min laikā pēc ierosmes ģenerators sprieguma vērtību 23 V, 25 V, 27 V un 29 V iestatīšanas. Spektri uzņemti lampai, kam mainās izlādes režīms un sākas pašmodulācija [K18].

### 3.5. Pašmodulācija

As ABL stabilitāte tika vērtēta pie dažādām sprieguma vērtībām ierosmes ģenerators spriegumu diapazonā no 20 – 29 V. Daļa no darbā apskatītajām As saturošajām ABL kādā brīdī pārgāja pašmodulācijas režīmā. Pašmodulācijas spektru reģistrācijai tika izmantots Jobin Yvon spektrometrs.

#### 3.5.1. Pašmodulācija atkarībā no lampas veida

Lampas ar geteru apskatītajā spriegumu diapazonā darbojās stabili. Tas ļauj secināt, ka getera klātbūtne palīdz stabilizēt lampas darbību. Lampas bez getera bija sadalāmas divās gru-

pās: 1) daļa lampu darbojās stabili līdz 27 – 28 V spriegumam; 2) daļai lampu pašmodulācija sākās jau pie 23 – 25 V sprieguma.

Atomu absorbcijas mērījumiem gaismas avotu, kas darbojas pašmodulācijas režīmā, nevar izmantot mainīgās gaismas intensitātes dēļ. Šī iemesla dēļ elementiem, kurus saturošās lampās šis efekts novērojams (tai skaitā arsēnam), lai izvēlētos optimālu lampas darbības režīmu, a) jāņem vērā jaudas reģions, kurā lampa darbojas stabili; b) jāievieš izmaiņas lampas izgatavošanas tehnoloģijā.

Tomēr, lai gan pašmodulācijai nav tieša pielietojuma atomu absorbcijas spektroskopijā, ar tās palīdzību iespējams pētīt zemtemperatūras plazmā notiekošos procesus un atomu, jonu un molekulu savstarpējo mijiedarbību.

Tā kā pašmodulācijas procesa laikā spriegums paliek nemainīgs, bet mainās strāva, mainās arī jauda. Šī iemesla dēļ pašmodulācijas procesu norises aprakstam izmantotas ierosmes ģenerators sprieguma nevis jaudas vērtības.

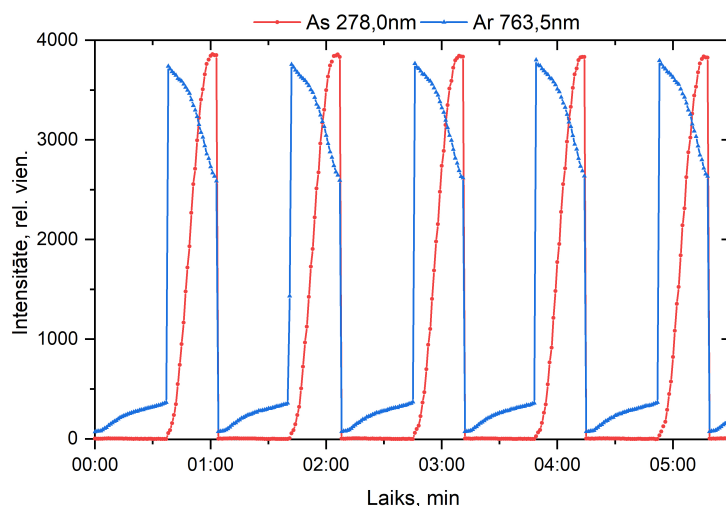
### **3.5.2. Pašmodulācija As un Ar līnijām**

Ir zināms, ka ierosmes un izlādes procesi darba elementa un bufergāzes tvaikos ir savstarpēji saistīti. Tā kā sākotnēji lampā ir pieejami bufergāzes atomi, tad izlāde vispirms sākas bufergāzes tvaikos, bet, lampai uzsilstot un metālam lampā iztvaikojot, aktīvāk notiek darba elementa atomu ierosme [39]. Šo pakāpenisko izlādes maiņu var novērot arī pašmodulācijas laikā.

As 278,0 nm un Ar 763,5 nm spektrālīniju intensitāšu izmaiņa pašmodulācijas laikā pie 29 V sprieguma lampā bez getera parādīta 3.14. attēlā. Redzams, ka katrā ciklā vispirms sākas izlāde argonā, kam seko pakāpeniska izlādes sākšanās As tvaikos un vienlaikus Ar emisijas spektrālīniju intensitātes samazināšanās. Tad lampa pārkarst, un intensitātes strauji krītas. Līdzīgs salīdzinājums ar četrām spektrālīnijām (As 278,0 nm, As 245,7, Ar 763,5 nm, Ar 811,5 nm) pie ierosmes ģenerators sprieguma 29 V, redzams 3. pielikumā P3.1. attēlā. 3. pielikuma P3.2. a), b) un c) attēlos parādītas As 278,0 nm un Ar 763,5 nm līniju profilu izmaiņas pašmodulācijas laikā 3 dimensijās.

### **3.5.3. Pašmodulācijas norise pie dažādām sprieguma vērtībām**

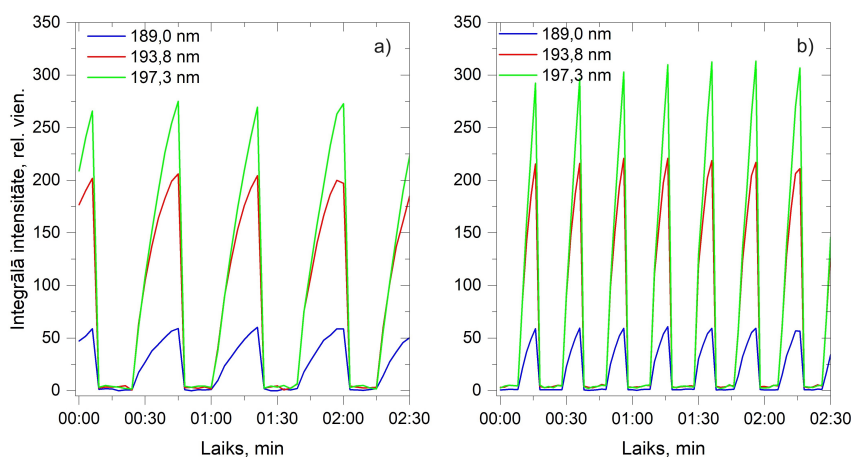
Lampu grupai bez getera, kurās pašmodulācijas režīms sākās pie sprieguma vērtībām 23 – 26 V, tika pētīta ierosmes ģenerators sprieguma ietekme uz pašmodulācijas režīmu.



3.14. att. Pašmodulācijas režīms As 278,0 nm un Ar 763,5 nm spektrālīnijām As lampā bez getera. Ierosmes ģenerators spriegums ir 29 V. [K2]

3.15. a) un b) attēlos redzama pašmodulācija trim As rezonanses spektrālīnijām vienai un tai pašai As lampai pie diviem dažādiem ierosmes ģenerators spriegumiem – attiecīgi 24 V un 28 V. No grafikiem redzams, ka As tvaiku veidošanās pie 28 V sprieguma vērtības lampā notiek straujāk, jo As spektrālīnijas intensitāte pieaug ātrāk nekā 24 V sprieguma gadījumā. Tā kā ātrāk tiek sasniegta atomu un molekulu tvaiku koncentrācija, pie kuras vairs nenotiek pietiekama starojuma ierosināšana, arī intensitātes krišanās notiek drīzāk.

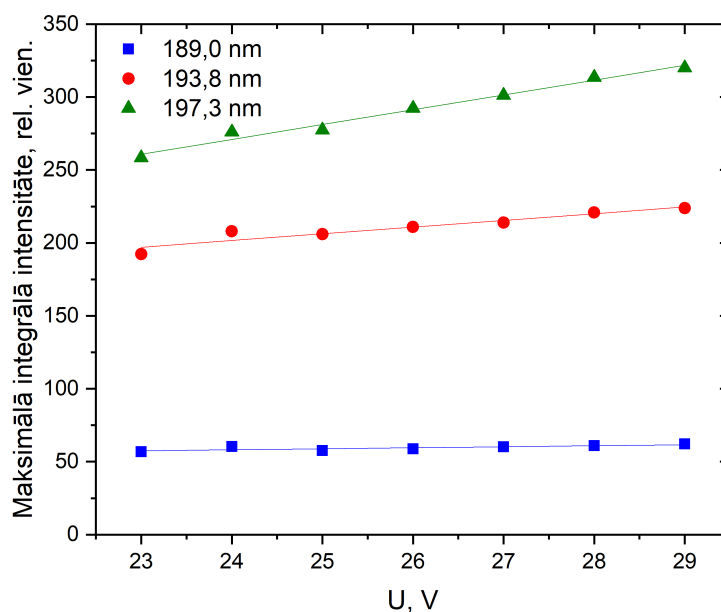
Šī iemesla dēļ novērojams, ka, paaugstinot spriegumu, pašmodulācijas periods saīsina.



3.15. att. Pašmodulācijas piemērs As 189,0 nm, 193,8 nm un 197,3 nm spektrālīnijām pie a) 24 V ierosmes ģenerators sprieguma, b) 28 V ierosmes ģenerators sprieguma [K5].

Papildus novērojams, ka maksimālā intensitāte, ko sasniedz spektrālīnijas, pašmodulācijas laikā arī nedaudz pieaug. As 189,0 nm, 193,8 nm un 197,3 nm spektrālīniju maksimālās integrālās intensitātes pie ierosmes ģenerators sprieguma vērtībām no 24 V līdz 29 V parādītas 3.16. attēlā. Redzams, ka intensitātes, palielinot spriegumu, pieaug lineāri.

Tas parāda, ka, palielinot ierosmes ģenerators spriegumu, var sasniegt augstākas spektrāl-



3.16. att. As 189,0 nm, 193,8 nm un 197,3 nm spektrālīniju maksimālās integrālās intensitātes pašmodulācijas režīma laikā atkarībā no ierosmes ģenerators sprieguma.

līniju maksimālās intensitātes vērtības. Salīdzinot intensitātes izmaiņas stabilā darbības režīmā (3.3. attēlā) un pašmodulācijas laikā (3.16. attēlā), var redzēt, ka stabilajā režīmā spektrālīniju intensitātes pieaugums ir daudz straujāks nekā tas ir pašmodulācijas laikā. To var skaidrot ar pašmodulācijas procesa norisi – spektrālīniju intensitāte nepaspēj sasniegt savu maksimāli iespējamo vērtību, kad jau notiek pārkaršana un pāreja minimuma fāzē.

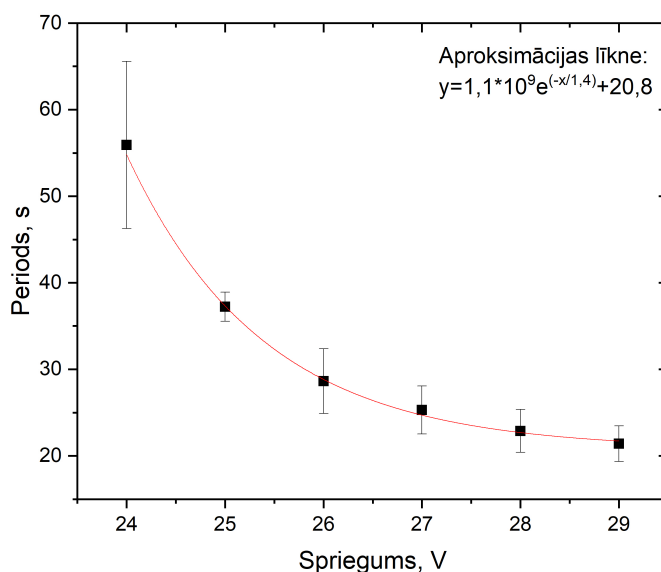
#### 3.5.4. Pašmodulācijas perioda noteikšana

Perioda aprēķinam pašmodulācijas svārstības tika reģistrētas pie ierosmes ģenerators spriegumiem no 24 V līdz 29 V. Pie katras no šīm ģenerators sprieguma vērtībām pašmodulācijas process tika uzņemts 2 – 3 minūtes, kuru laikā atkārtojās 3 – 7 pašmodulācijas cikli. Šādi mērījumu cikli tika atkārtoti piecas reizes. Mērījumi tika atkārtoti vienādos apstākļos un starp tiem lampa tika izslēgta un atdzesēta, lai novērstu temperatūras ietekmi.

Pēc tam, izmantojot 1.46. izteiksmi, tika izrēķināti pašmodulācijas periodi katrā mērījumu ciklā un aprēķinātas periodu vidējās vērtības attiecīgi pie katras sprieguma vērtības.

Iegūtās perioda vidējās vērtības atkarībā no ģenerators sprieguma parādītas 3.17. attēlā.

Palielinot ģenerators spriegumu, pašmodulācijas periods saīsinās, jo procesi lampā norit straujāk. Pie 24 V sprieguma vidējais pašmodulācijas periods bija 56 s un tālāk tas eksponenciāli saīsinājās. Pie 29 V sprieguma ABL vidējais pašmodulācijas periods bija 21 s. Starp mērījumu cikliem vislielākā atšķirība bija pie 24 V sprieguma – relatīvā kļūda bija apmēram 17 %. Šo atšķirību varētu skaidrot ar to, ka 23 – 24 V spriegums apskatītajā lampā ir pārejas posms starp



3.17. att. Pašmodulācijas perioda izmaiņa atkarībā no ierosmes ģenerators sprieguma. Iegūtie punkti aproksimēti ar eksponentes vienādojumu  $1,1 \cdot 10^9 e^{(-x/1,4)} + 20,8$ . [K2]

stabilu darbības režīmu un pašmodulāciju. Tā kā pašmodulācija ir saistīta ar tādiem fizikāliem lielumiem, kā plazmas temperatūra un lampas tilpumā esošo jonu, atomu un molekulu koncentrācija, kā arī šo daļiņu savstarpējo mijiedarbību, pastāv varbūtība, ka uzsākot katru atsevišķo mērījumu ciklu, lampā bija nedaudz citi „sākuma nosacījumi”, kas noteica pašmodulācijas veidošanos.

Spriegumiem no 25 V līdz 29 V mērījumi uzrāda labu atkārtojamību. Pie 25 V sprieguma relatīvā kļūda bija 5 %. Pie pārējām sprieguma vērtībām relatīvā kļūda bija apmēram 10 %. Šīs kļūdas veidošanos ietekmēja sprieguma iestādīšanas precizitāte  $\pm 0,1$  V, un attiecīgi iespējamās strāvas izmaiņas par  $\pm 0,01$  A, kas ietekmēja rezultājošo jaudu, pie kādas lampa katru reizi darbojās.

### 3.5.5. Līnijas kontūra izmaiņas pašmodulācijas laikā

Lai pētītu, kā pašmodulācijas režīma laikā mainās spektrālīnijas, tika pētītas to kontūru izmaiņas vairāku pašmodulācijas periodu garumā.

Darba elementa spektrālīniju aprakstam tika izvēlēta As 235,0 nm spektrālīnija, jo tā ir intensīva un nav rezonanses spektrālīnija, tādējādi ir mazāka varbūtība, ka tā varētu būt pašabsorbēta.

Bufergāzes spektrālīniju aprakstam izvēlēta Ar 763,5 nm spektrālīnija, jo tā ir intensīva un darbā jau iepriekš tikusi apskatīta.

Gausa pusplatumu aprēķini tika veikti, izmantojot programmas OriginPro 2019b funkciju *FitPeak*, fitēšanu izdarot ar *Gaussian* funkciju.

As 235,0 nm spektrālīnijas integrālās intensitātes salīdzinājums ar tās Gausa pusplatumu pašmodulācijas procesam 1,5 minūšu laikā pie attiecīgi 25 V, 27 V un 29 V ierosmes ģenerators sprieguma parādīti 3.18. a), b) un c) attēlos.

Salīdzinot spektrālīnijas intensitātes izmaiņas cikla laikā ar Gausa pusplatuma izmaiņām attiecīgajā laikā, redzams, ka spektrālīnijas intensitātes pieauguma laikā Gausa pusplatums nemainās, bet uzreiz pēc intensitātes krišanās, tas izmainās. Šīs izmaiņas kopumā parāda, ka vispirms pusplatums samazinās, tad palielinās un pēc tam atgriežas pie vidējās vērtības.

Salīdzinot procesu norisi pie 25 V, 27 V un 29 V ierosmes ģenerators sprieguma, redzams, ka pie 29 V sprieguma pusplatuma pieaugums un tam sekojošā samazināšanās ir novērojama vislabāk. Papildus tam, redzams, ka pusplatuma vidējā vērtība, palielinot spriegumu, pieaug – pie 25 V tā ir apmēram 0,115 nm, bet pie 29 V apmēram 0,0125 nm. Spektrālīniju paplašināšanās jāņem vērā, izvēloties optimālo darbības režīmu AAS.

Līdzīgs salīdzinājums iegūts arī Ar 763,5 nm spektrālīnijai. 3.19. a), b) un c) attēlos parādīts tās intensitātes izmaiņu salīdzinājums ar Gausa pusplatuma izmaiņām pašmodulācijas procesā 3 minūšu laikā pie ierosmes ģenerators spriegumiem 25 V, 27 V un 29 V.

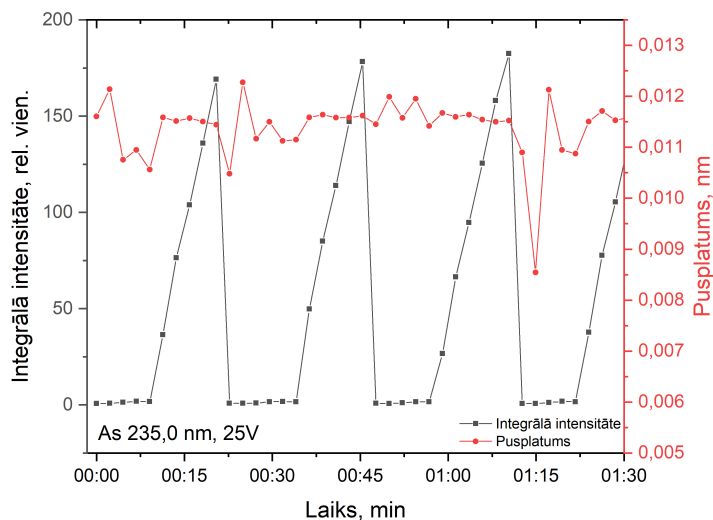
Argona gadījumā redzams, ka spektrālīnijas pusplatums pulsa maksimālajā fāzē nemainās, bet argona intensitātei strauji samazinoties, samazinās arī spektrālīnijas pusplatums.

Salīdzinot procesu norisi pie 25 V, 27 V un 29 V ierosmes ģenerators spriegumiem, redzams, ka atšķirībā no arsēna, argona gadījumā spektrālīnijas vidējais pusplatums atkarībā no sprieguma mainās ļoti maz – no 0,0173 nm līdz 0,0174 nm jeb par aptuveni 0,5 %. Arī pusplatuma izmaiņas vienlīdz labi novērojamas pie visām sprieguma vērtībām.

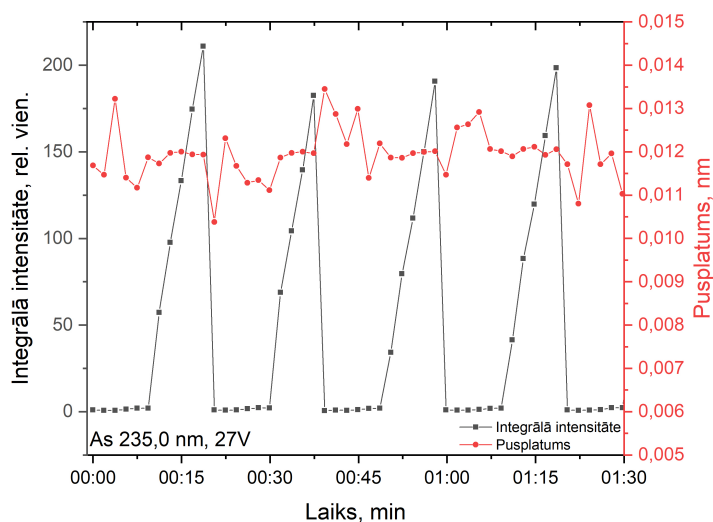
Izmantojot Doplera paplašinājumu, spektrālīniju Gausa pusplatumus saista ar temperatūras noteikšanu. Šajā gadījumā temperatūras noteikšana no Gausa pusplatuma ne arsēna, ne argona gadījumā nebija iespējama, jo uzņemtajām spektrālīnijām nebija pietiekami laba izšķirtspēja. Tomēr pusplatuma izmaiņas var saistīt ar temperatūras izmaiņām lampā. Novērotās pusplatumu izmaiņas – samazinājums un tam sekojošs pieaugums – sakrīt ar teorijā apskatītajām paredzamajām temperatūras izmaiņām pašmodulācijas procesa laikā.

Temperatūras saistība ar pašmodulācijas procesu BiI<sub>3</sub> saturošās augstfrekvences bezelektrodu lampās aprakstīta [67] darbā. 3.20. a) attēlā parādīta intensitātes izmaiņa pie 27 V ierosmes ģenerators sprieguma trim spektrālīnijām – BiI svārstību joslas, kas atrodas 427 nm rajonā, galvenajai līnijai (*head band*), BiI 430,9 nm spektrālīnijai un Ar 420,0 nm spektrālīnijai 200 sekunžu laika periodā. Savukārt 3.20. b) attēlā parādīta elektronu temperatūras izmaiņa lampā

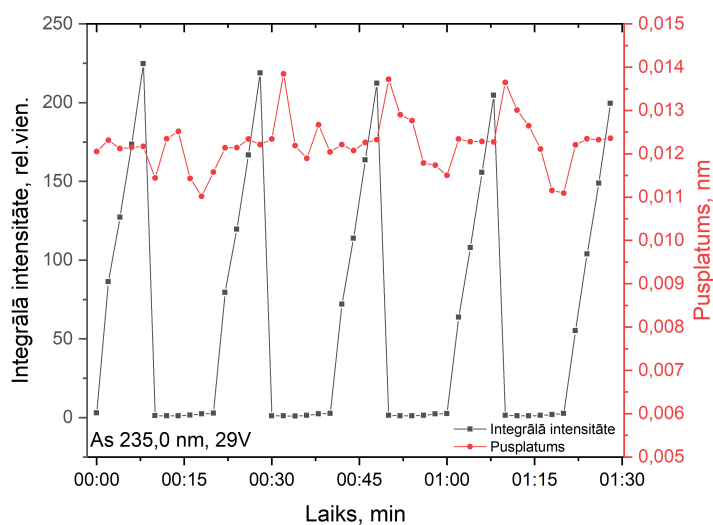




(a) As 235,0 nm intensitātes un pusplatuma salīdzinājums pie 25 V ierosmes ģenerators sprieguma

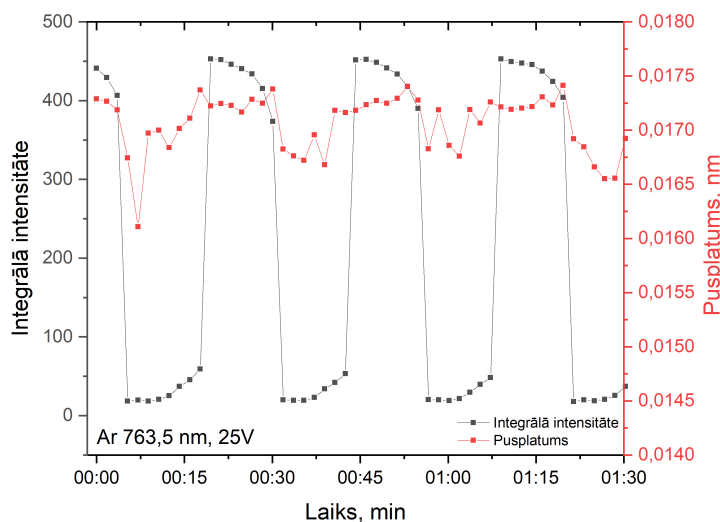


(b) As 235,0 nm intensitātes un pusplatuma salīdzinājums pie 27 V ierosmes ģenerators sprieguma

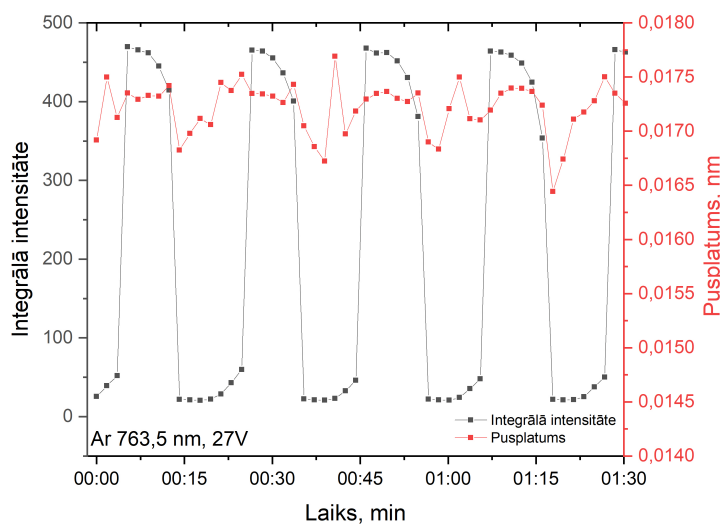


(c) As 235,0 nm intensitātes un pusplatuma salīdzinājums pie 29 V ierosmes ģenerators sprieguma

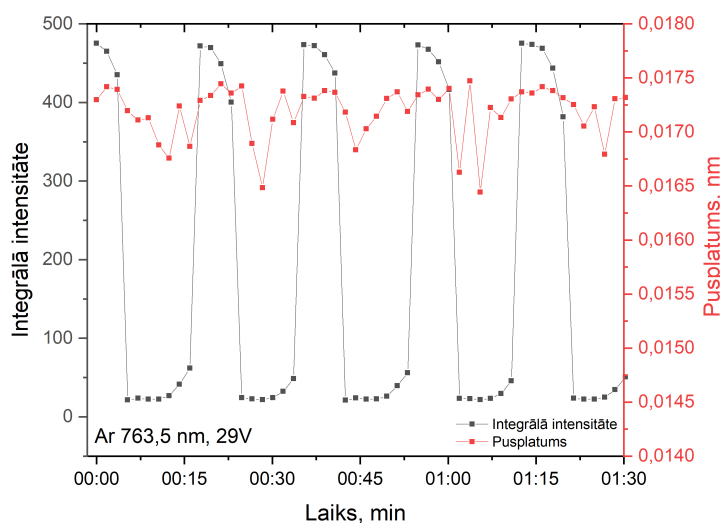
3.18. att. As 235,0 nm spektrālīnijas integrālās intensitātes un Gausa pusplatuma salīdzinājums pašmodulācijas laikā pie trim ierosmes ģenerators sprieguma vērtībām – 25 V, 27 V un 29 V.



(a) Ar 763,5 nm intensitātes un pusplatuma salīdzinājums pie 25 V ierosmes ģenerators sprieguma



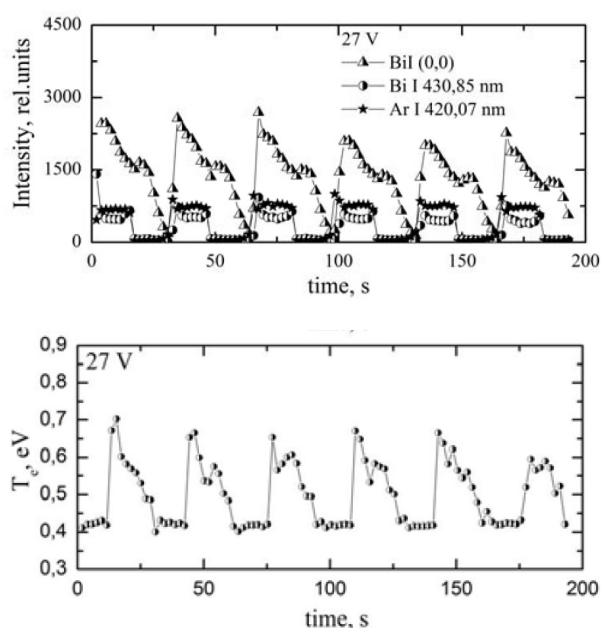
(b) Ar 763,5 nm intensitātes un pusplatuma salīdzinājums pie 27 V ierosmes ģenerators sprieguma



(c) Ar 763,5 nm intensitātes un pusplatuma salīdzinājums pie 29 V ierosmes ģenerators sprieguma

3.19. att. Ar 763,5 nm spektrālīnijas integritātes un Gausa pusplatuma salīdzinājums pašmodulācijas laikā pie trim ierosmes ģenerators sprieguma vērtībām – 25 V, 27 V un 29 V.

attiecīgajā laika periodā. Elektronu temperatūra mainās no apmēram 0,4 eV (apmēram 4600 K) maksimuma fāzē līdz apmēram 0,65 eV (apmēram 7500 K) minimuma fāzē [67].



3.20. att. BiI<sub>3</sub> ABL pašmodulācijas režīmā, ģenerators spriegums 27 V: a) BiI svārstību joslas pie 427 nm galvenās līnijas, BiI 430,9 nm un Ar 420,0 nm spektrālīniju intensitātes izmaiņas 200 s laikā; b) elektronu temperatūra 200 s laikā (attēli no [67])

Darbā [64] apskatīta rotācijas temperatūras izmaiņa pašmodulācijas laikā tallija ABL. Temperatūras noteikšanai izmantotas molekulas – OH radikālis un C<sub>2</sub> molekula. Rezultāti parāda, ka arī rotācijas temperatūra periodiski mainās. No OH radikāļa noteiktā temperatūras izmaiņa pašmodulācijas laikā bija apmēram 250 K [64].

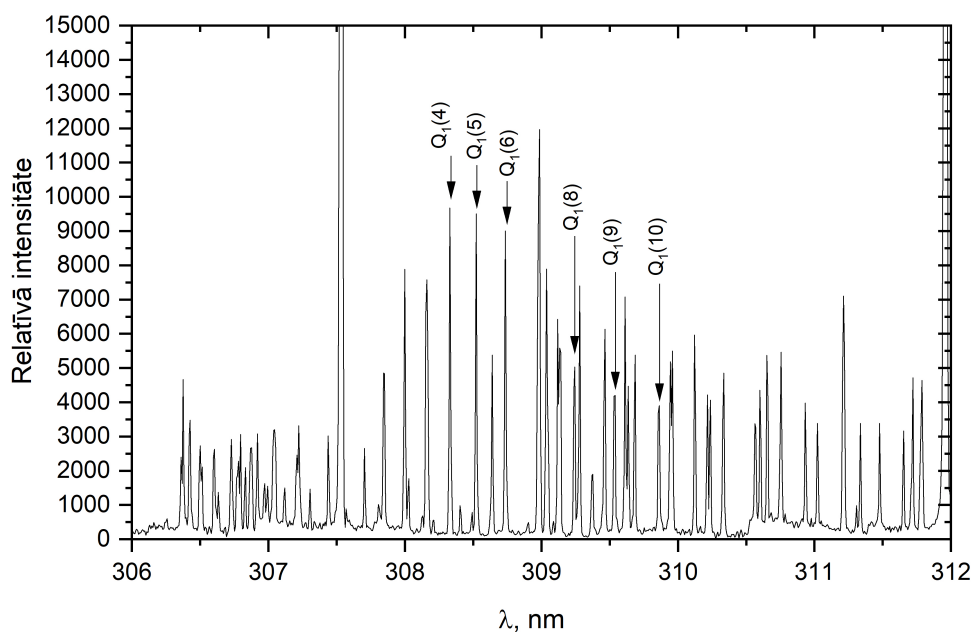
Šie pētījumi apstiprina pašmodulācijas procesa norises saistību ar temperatūru. Lai noteiktu temperatūras izmaiņu As lampu pašmodulācijā, nepieciešami papildus mērījumi.

### 3.6. Temperatūras noteikšana, izmantojot OH radikāļa rotācijas spektra intensitāšu sadalījumu

Vairākās As ABL bija iespējams novērot OH radikāļa rotācijas spektrālo joslu 306 nm rajonā  $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$  pārejai, kuru iespējams izmantot rotācijas temperatūras noteikšanai [P11]. OH rotācijas molekulu spektru reģistrācijai tika izmantots Jobin Yvon spektrometrs.

Divās no As ABL OH rotācijas molekulas spektrālīnijas bija derīgas temperatūras noteikšanai (spektrālīnijas bija pietiekami intensīvas, un nebija pārklājušās ar citu molekulu spektrālajām joslām).

Spektra piemērs no arsēna L3 lampas ar atzīmētām Q zara spektrālīnijām, kas derīgas aprēķinu veikšanai, redzams 3.21. attēlā.



3.21. att. OH radikāļa rotācijas josla ( $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$  pāreja) pie 306,4nm, kas novērota arsēna ABL L3, pie 19,6 W jaudas ar atzīmētām sešām  $Q_1$  zara spektrālīnijām, kas potenciāli izmantojamas rotācijas temperatūras aprēķināšanai.

Lai noteiktu plazmas temperatūru, vispirms no reģistrētajiem spektriem tika iegūtas 3.21. attēlā spektrā atzīmēto OH radikāļa rotācijas spektra  $Q_1$  zara spektrālīniju intensitātes.

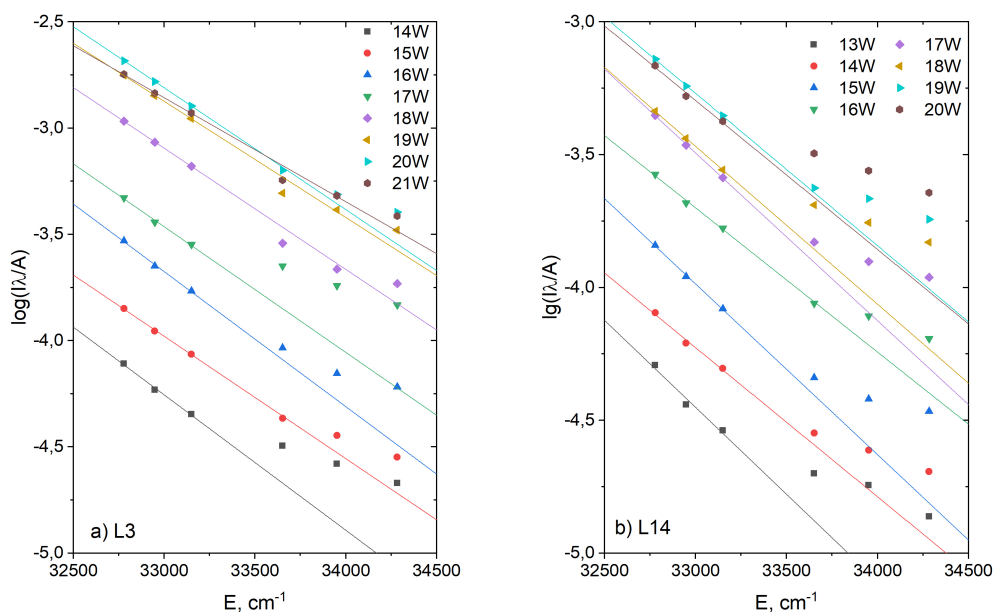
Tad, izmantojot 1.39. izteiksmi un 1.1. tabulā dotās vērtības, tika aprēķinātas un attēlotas Bolcmaņa puslogaritmisko grafiku punktu vērtības temperatūras noteikšanai pie 8 dažādām jaudas vērtībām attiecīgi L3 lampai 14 – 21 W (3.22. a) attēlā) un L14 lampai 13 – 20 W (3.22. b) attēlā) robežās. No grafikiem (3.22. attēlā) redzams, ka As ABL apdzīvotību sadalījums pa rotācijas līmeņiem Bolcmaņa sadalījumam lielākajā daļā gadījumu pakļaujas tikai  $J=4$ ,  $J=5$  un  $J=6$  līmeņos (pirmie trīs punkti katrā jaudas grupā). Tādēļ temperatūras aprēķināšanai vērā tika ņemtas tikai  $Q_1(4)$ ,  $Q_1(5)$  un  $Q_1(6)$  līniju intensitātes.

Attiecīgi caur  $Q_1(4) - Q_1(6)$  spektrālīnijām atbilstošajiem aprēķinātajiem reducēto intensitāšu logaritmu vērtību punktiem tika izvilktas aproksimācijas taisnes un noteikti to virziena koeficienti. Tā kā, atbilstoši vienādojumam 1.39., virziena koeficients ir vienāds ar  $\frac{-0,625}{T_{rot}}$ , tad no šīs vienādības var izteikt un izrēķināt temperatūru.

Iegūtās temperatūras vērtības atkarībā no ierosmes ģeneratora jaudas parādītas 3.23. attēlā. Temperatūru kļūdas novērtējumam tika izmantotas noteikto taisnes virziena koeficientu standartnovirzes, ar kuru palīdzību tika aprēķinātas temperatūru kļūdas.

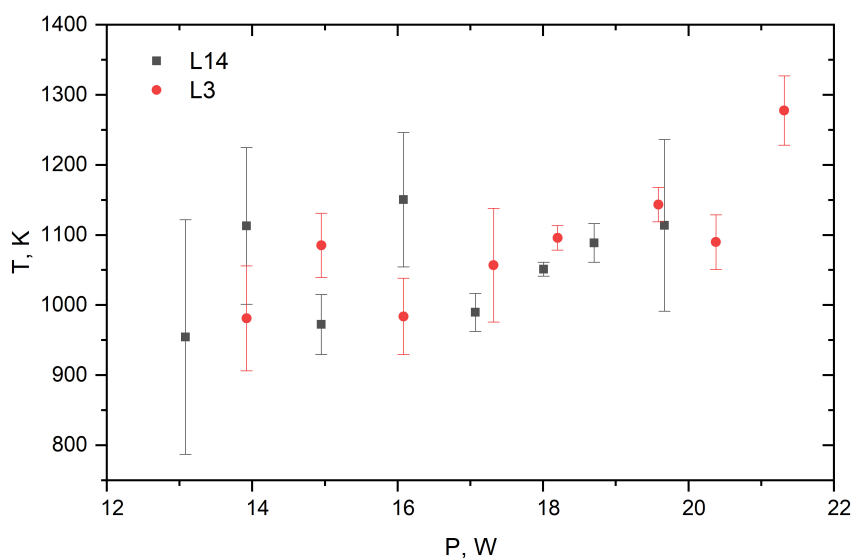
Redzams, ka temperatūra abās lampās pieaug, palielinot ģeneratora jaudu.

L3 lampā temperatūra pieaug no 950 K pie 14,0 W līdz 1250 K pie 21,0 W. Temperatūras noteikšanas kļūdas šai lampai nepārsniedz 8 % un lielākās ir pie 14,0 W un 17,3 W jaudām.



3.22. att. OH (A–X (0–0))  $Q_1$  zara līniju Bolcmaņa puslogaritmiskie grafiki a) arsēna ABL nr. L3 b) arsēna ABL nr. L14 pie dažādām ierosmes generatora jaudām.

L14 lampā temperatūra pieaug no 950 K pie 13,0 W līdz 1100 K pie 19,7 W. Temperatūras noteikšanas kļūdas šai lampai ir 10 % un mazāk, izņemot pie 13,1 W, kur tā ir 18% un pie 19,7 W, kad kļūda ir 11 %. Lielo kļūdu pie zemām jaudām varētu skaidrot ar spektrālīniju zemo intensitāti.



3.23. att. No OH radikāļa rotācijas joslas ( $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$  pāreja) Q-zara spektrālīnijām noteiktā rotācijas temperatūra divās As saturošās ABL (L3 un L14).

Šī temperatūra sakrīt ar to, kas līdzīgos apstākļos novērota citu elementu augstfrekvences bezelektrodu lampās. Piemēram, argona–ūdeņraža ABL tā pieauga no 650 līdz 1100K [P11], tallija ABL – no 820 līdz 1060 K [64], dzīvsudraba ABL temperatūra noteikta 600 – 1700 K robežās [60], bismuta jodīda ABL apmēram 900 – 1000 K [K16].

## 4. Dzīvsudrabu saturošu augstfrekvences bezelektrodu lampu spektrālie mērījumi

Darba ietvaros tika apskatītas dzīvsudrabu saturošas sfēriskās un kapilārās augstfrekvences bezelektrodu lampas, un rezultāti attiecīgi iedalīti atkarībā no apskatītās lampas formas. Lampu apraksts atrodams 2.1.2. nodaļā. Spektrālīniju intensitātes un stabilitātes mērījumiem izmantots Jobin Yvon spektrometrs (2.2.2. nodaļa). Spektrālīniju profili reģistrēti ar Furjē spektrometru (2.2.3. nodaļa). Galvenokārt uzmanība tika pievērsta dzīvsudraba rezonanses spektrālīnijai 253,7 nm, kuras raksturlielumi parādīti 4.1. tabulā.

4.1. tabula.

Darbā izmantotās dzīvsudraba spektrālīnijas viļņa garums, līmeņi un pārejas varbūtība [105].

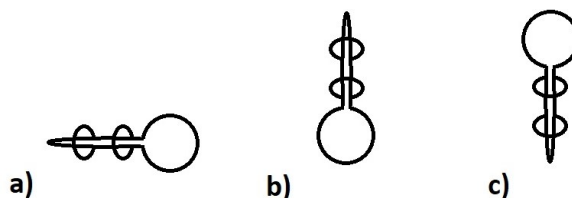
Viļņa garums $\lambda$ , nm	Apakšējais līmenis	Augšējais līmenis	Pārejas varbūtība $A_{ik}, 10^6 \text{ s}^{-1}$
253,7	$5d^{10}6s^2 [^1S_0]$	$5d^{10}6s6p [^3P_1^o]$	8,4

### 4.1. Hg kapilāra augstfrekvences bezelektrodu lampa

#### 4.1.1. Kapilāra virziena ietekme uz lampas starojumu

Dzīvsudraba kapilāra ABL gadījumā zināmu ietekmi uz starojuma spektru rada kapilāra novietojums attiecībā pret rezervuāru [K3, K7]. Līdz šim galvenokārt pētītas Hg spektra redzamās daļas spektrālīnijas [118].

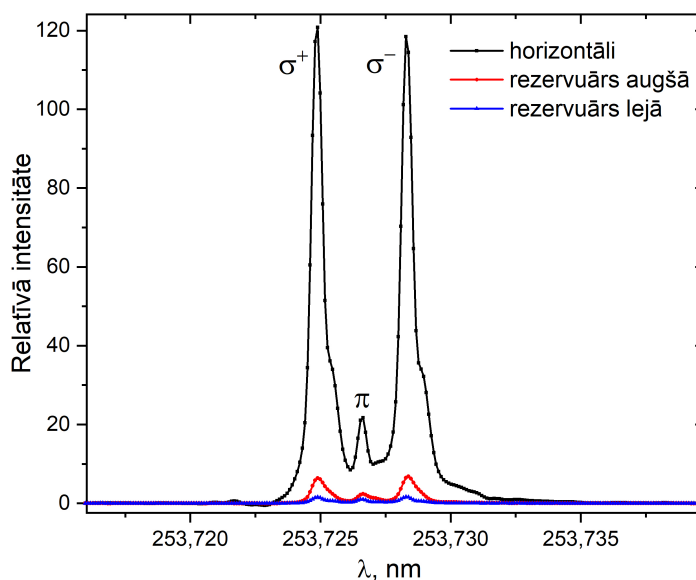
Hg kapilāra lampu iespējams novietot trīs dažādās pozīcijās – ar kapilāru horizontāli (4.1. a) attēlā), ar kapilāru vertikāli un rezervuāru lejā (4.1. b) attēlā), ar kapilāru vertikāli un rezervuāru augšā (4.1. c) attēlā).



4.1. att. Kapilāra novietojums attiecībā pret sfērisko rezervuāru: a) horizontāli, b) vertikāli ar rezervuāru lejā, c) vertikāli ar rezervuāru augšā.

Hg 253,7 nm spektrālīnijas profili atkarībā no kapilāra novietojuma virziena parādīti 4.2. attēlā. Kapacitatīvās ierosmes ģenerators ir papildināts ar magnētu, tādēļ iespējams novērot spektrālīnijas Zēmana sīkstruktūras šķelšanos magnētiskā lauka ietekmē.

Redzams, ka vislielākā starojuma intensitāte sasniedzama, kad lampas kapilārs novietots horizontāli. Starojums no vertikāli novietota kapilāra ir vairākas reizes mazāks, turklāt, lielāka intensitāte novērojama, ja lampas rezervuārs atrodas augšā, bet, ja rezervuārs atrodas lejā, starojuma intensitāte ir viszemākā.



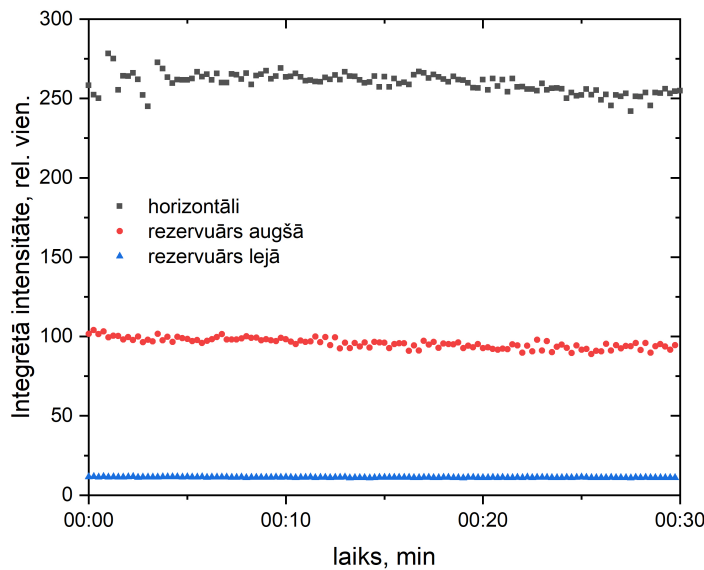
4.2. att. Hg 253,7 nm spektrālīnijas magnētiskajā laukā relatīvā intensitāte un profils atkarībā no kapilāra novietojuma virziena. Redzama Zēmana sīkstrukturās šķelšanās magnētiskajā laukā [K3].

#### 4.1.2. Starojuma stabilitāte

Lai novērtētu kapilāra ABL stabilitāti laikā, tika uzņemtas 253,7 nm spektrālīnijas intensitātes izmaiņas pusstundas laikā, kapilāru novietojot ikvienā no trim pozīcijām – ar kapilāru horizontāli, un vertikāli ar rezervuāru augšā un lejā. Tādējādi iespējams vienlaikus analizēt gan starojuma stabilitāti, gan kapilāra ietekmi uz starojumu. Iegūtie spektrālīnijas stabilitātes grafiki parādīti 4.3. attēlā.

Tāpat kā iepriekš vislielākā starojuma intensitāte novērojama, kad kapilārs novietots horizontāli. Šajā gadījumā starojuma intensitāte svārstījās ap vidējo vērtību 259 relatīvās vienības robežās no 242 līdz 269 relatīvajām vienībām ar standartnovirzi 5 relatīvās vienības.

Savukārt, vertikāli novietotam kapilāram tā ir vairākas reizes mazāka. Kad rezervuārs novietots uz augšu starojuma intensitāte bija apmēram 2,5 reizes mazāka nekā horizontāli novietota kapilāra gadījumā, un svārstījās ap vidējo vērtību 96 relatīvās vienības robežās no 89 līdz 104 relatīvajām vienībām ar standartnovirzi 3 relatīvās vienības. Rezervuāram atrodoties lejā starojuma intensitāte bija apmēram 24 reizes mazāka nekā, kad kapilārs novietots horizontāli, un svārstījās ap vidējo vērtību 11,2 relatīvās vienības robežās no 10,8 līdz 11,7 relatīvajām vienībām ar standartnovirzi 0,2 relatīvās vienības.



4.3. att. Hg kapilāra lampas 253,7 nm spektrālīnijas intensitātes izmaiņas 30 min laikā. Mērījumi veikti, novietojot kapilāru trīs pozīcijās – horizontāli, un vertikāli ar rezervuāru attiecīgi augšā vai lejā.

Starojums ir stabils visos novietojuma virzienos. Intensitātes fluktuācijas horizontāli novietota kapilāra gadījumā bija 2,1%. Ja lampas rezervuārs atradās augšā, starojuma fluktuācijas sasniedza 3,1%, bet, ja rezervuārs bija lejā – 1,8%. Saskaņā ar darbā [13] minēto, stabila starojuma gadījumā fluktuācijas ir līdz 2%, un Hg kapilāra lampa sasniedz šo mērķi, ja kapilārs novietots horizontāli vai vertikāli ar rezervuāru uz leju. Kad rezervuārs novietots augšā, starojuma stabilitāti ietekmē Hg atomu vertikālā kustība.

Var secināt, ka piemērotākais Hg kapilārās lampas novietojuma virziens ir horizontāli, jo šajā gadījumā starojums ir visintensīvākais, bet visnepiemērotākais virziens ir ar kapilāru vertikāli un sfērisko rezervuāru lejā, jo šajā gadījumā signāla–trokšņa attiecība, kas ir svarīgs lielums AAS jutības nodrošināšanā, ir vismazākā.

## 4.2. Hg sfēriskā augstfrekvences bezelektrodu lampa

### 4.2.1. Starojuma stabilitāte

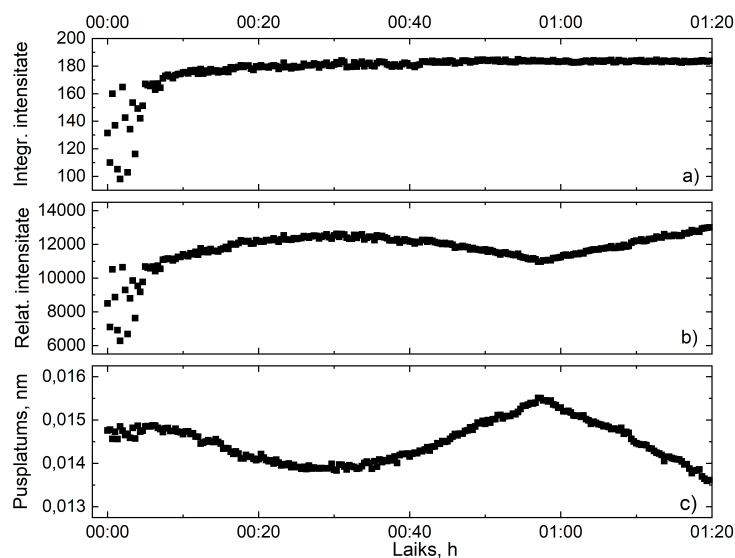
Izmantojot Jobin Yvon spektrometru, dzīvsudraba sfēriskajai ABL tika uzņemts 253,7 nm rezonanses spektrālīnijas intensitātes izmaiņas grafiks laika periodā 1 h 20 min.

Integrējot spektrālīnijas intensitāti pa tās kontūru, bija redzams, ka integrālās intensitātes vērtība laikā, kad lampa pēc ieslēgšanas ir iesilusi, ir stabila (4.4. a) attēlā).

Pateicoties pietiekami augstai spektrometra izšķirtspējai, varēja novērot, ka līnijas profils laikā nedaudz mainās – līnijas maksimālā intensitāte samazinās, bet platums palielinās. Maksimālās intensitātes izmaiņa redzama 4.4. b) attēlā, savukārt spektrālīnijas pusplatuma vērtību iz-



maiņa laikā parādīta 4.4. c) attēlā. Salīdzinot abus grafikus, redzams, ka maksimālās intensitātes un pusplatuma maiņa ir savstarpēji saistīta – pusplatumam palielinoties, novērojama maksimālās intensitātes samazināšanās. Šis efekts saistāms ar temperatūras izmaiņām lampā, jo lampai gan tiek izmantota termoizolācija, bet tā netiek termostatēta.



4.4. att. Hg 253,7 nm spektrālīnijas izmaiņas 1 h 20 min laikā: a) integrētai intensitātei, b) līnijas maksimuma vērtībai, c) spektrālīnijas pusplatumam [K8]

Spektrālīnijas integrālā intensitāte stabilajā darbības režīmā svārstījās ap vidējo vērtību 182 relatīvās vienības, robežās no 177 līdz 185 relatīvajām vienībām ar standartnovirzi 2 vienības. Attiecīgi tās fluktuācijas bija 1,1% robežās. Arī šī lampa darbojas ar labu stabilitāti.

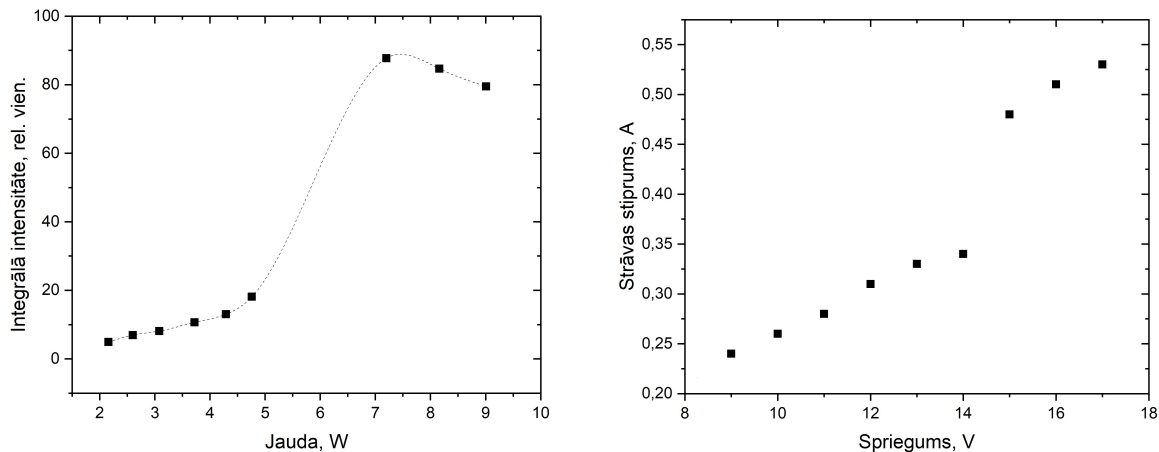
#### 4.2.2. Starojums *E*– un *H*– izlādē

Hg 253,7 nm spektrālīnija ir ļoti intensīva, un šī iemesla dēļ to ir iespējams pētīt gan *E*–izlādē, gan *H*–izlādē.

Darba ietvaros tika apskatīta Hg 253,7 nm spektrālīnijas relatīvās intensitātes izmaiņa no 2,2 līdz 9,0 W spriegumam, un reģistrētās spektrālīnijas integrālās intensitātes parādītas 4.5. a) attēlā. Redzams, ka no jaudas vērtībām 2,2 līdz 4,8 W, kas atbilst 9 – 14 V spriegumam, 253,7 nm spektrālīnijas intensitāte pieaug gandrīz lineāri, kam seko straujš lēcienš.

Pētījumu gaitā tika novērots, ka šajā vietā pie aptuveni 15 V sprieguma novērojama pāreja no *E*–izlādes uz *H*–izlādi. Šī iemesla dēļ grafikā redzams gan straujš intensitātes pieaugums (uz *y* ass), gan jaudas vērtības izmaiņa (uz *x* ass) no 4,8 W pie 14 V sprieguma uz 7,2 W pie 15 V sprieguma. Tas notiek tādēļ, ka, pārejot uz *H*–izlādi, lēcienveidīgi pieaug arī lampai pievadītās strāvas stipruma vērtība (4.5. b) attēlā), kas attiecīgi izraisa jaudas pieaugumu.

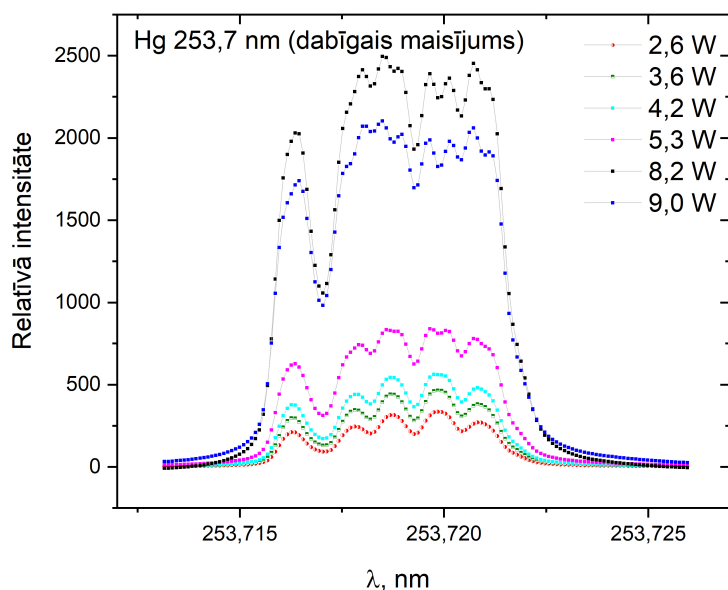
Lēcienam seko pakāpeniska intensitātes samazināšanās pie 7,2 – 9,0 W jaudas, kas šeit



4.5. att. a) Hg 253,7 nm spektrālīnijas integrālās intensitātes izmaiņas atkarībā no ierosmes ģeneratora jaudas 2,2 – 9,0 W robežās. Piezīme: uzskatāmībai eksperimentāli iegūtie punkti savienoti ar līniju. b) Strāvas stipruma izmaiņas atkarībā no ierosmes ģeneratora sprieguma.

atbilst 15 – 17 V spriegumam.

Līdzīgs novērojums redzams 4.6. attēlā, kurā parādīta apskatīta Hg 253,7 nm spektrālīnijas intensitātes izmaiņa atkarībā no ierosmes ģeneratora jaudas no 2,6 līdz 9,0 W.



4.6. att. Dzīvsudraba 253,7 nm spektrālīnijas relatīvās intensitātes atkarībā no ierosmes ģeneratora jaudas 2,6 W līdz 9,0 W robežās. Redzama spektrālīnijas sašķelšanās izotopiskā sastāva un supersīkstruktūras dēļ.

Šajā gadījumā Hg spektrālīnijas reģistrēšanai izmantots Furjē spektrometrs, kura augstās izšķirtspējas dēļ iespējams novērot dzīvsudraba spektrālīnijas struktūru, kas lampā ar dabīgo dzīvsudraba maisījumu veidojas izotopiskās šķelšanās dēļ.

No 2,6 līdz 8,2 W Hg spektrālīnijas intensitāte pieaug un jaudas reģionā no 5,3 līdz 8,2 W (atbilst 15 – 16 V) notiek intensitātes lēcienš – pāreja no  $E$ -izlādes  $H$ -izlādē. Pēc tam no 8,2 līdz 9,0 W novērojama intensitātes samazināšanās.

Novērtējot spektrālīnijas formu, var secināt, ka jau pie 5,3 W jaudas redzama tās pa-

šabsorbcija – spektrālīnijas komponentu centrālajās daļās redzama intensitātes samazināšanās. *H*-izlādē pašabsorbcija palielinās.

No tā var secināt, ka atšķirībā, piemēram, no As ABL, vai Zn ABL [P8], kuras darbināmas *H*-izlādē, lai sasniegtu optimālu spektrālīniju intensitāti, Hg ABL ieteicams darbināt *E*-izlādē. Lai Hg 253,7 nm spektrālīnija nebūtu pašabsorbēta, kā optimāla izvēlama apmēram 3,6 – 4,2 W jauda, kas atbilst 12 – 13 V spriegumam.

## **5. Augstfrekvences bezelektrodu lampu un dobjā katoda lampu salīdzinājums**

Darba ietvaros tika salīdzinātas arsēnu un dzīvsudrabu saturošas augstfrekvences bezelektrodu lampas un dobjā katoda lampas. Lai salīdzinātu abu veidu lampu starojumu, spektrs tika uzņemts vienādos apstākļos (lampas novietojums, apkārtējās vides apstākļi, reģistrētā starojuma integrācijas laiks) un katrai lampai atbilstošajā optimālā režīma rajonā. Dobjā katoda lampām optimālais jaudas rajons norādīts ražotāja izsniegtajās lampu pasēs.

### **5.1. Arsēnu saturošu ABL un DKL salīdzinājums**

Arsēna ABL spektrs tika reģistrēts jaudas diapazonā no 12,4 līdz 18,8 W, kas atbilst 21 – 27 V spriegumam (strāva mainījās robežās no 0,59 – 0,70 A). Savukārt, As DKL spektrs tika reģistrēts jaudas diapazonā no 1,2 līdz 2,6 W, kas atbilst 5 – 9 mA strāvai (spriegums mainījās 246 – 289 V robežās), ražotāja norādītā optimālā strāvas vērtība bija 7 mA, maksimāli pieļaujamā – 10 mA.

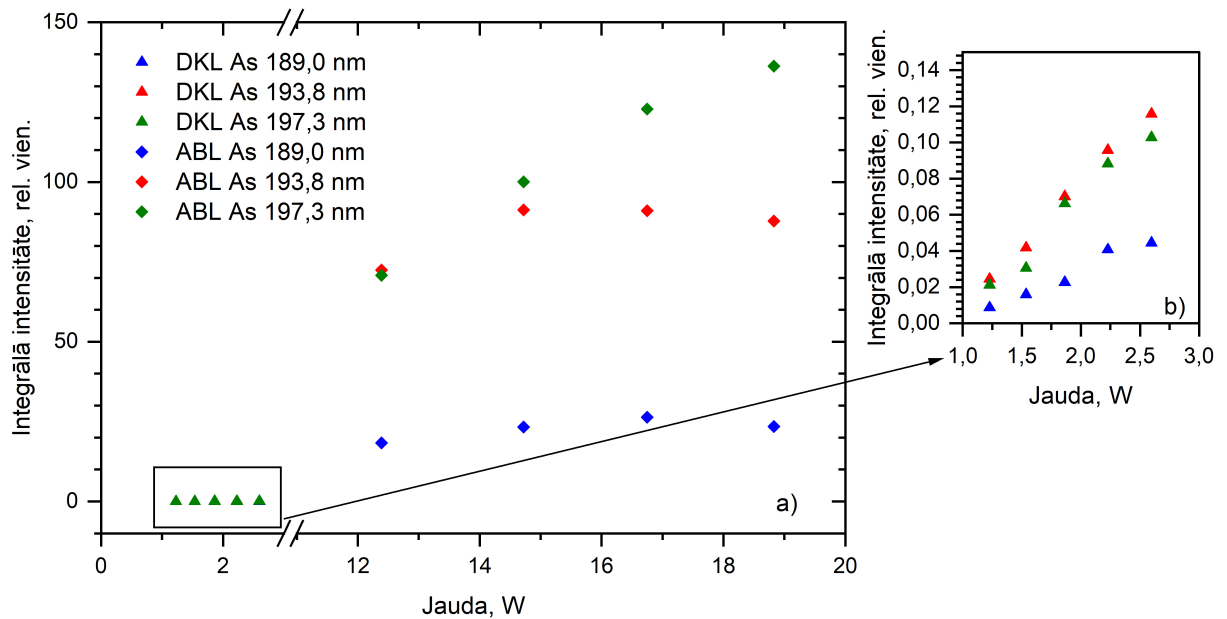
As 189,0 nm, 193,8 nm un 197,3 nm spektrālīniju integrālās intensitātes atkarībā no jaudas abām lampām parādītas 5.1. a) attēlā. Izvērstis grafiks As rezonanses spektrālīniju integrālajām intensitātēm tieši DKL parādīts 5.1. b) attēlā.

Salīdzinot visu trīs As spektrālīniju intensitātes abās apskatītajās lampās, redzams, ka augstfrekvences bezelektrodu lampā spektrālīnijas ir daudz intensīvākas.

Pieņemot, ka ABL optimālā darbināšanas jauda ir apmēram 15 W, un, ņemot vērā, ka DKL optimālā darbināšanas jauda ir apmēram 2 W, As spektrālīnijas ABL ir aptuveni 1000 – 1500 reizes intensīvākas, atkarībā no izvēlētās spektrālīnijas.

### **5.2. Dzīvsudrabu saturošu ABL un DKL salīdzinājums**

Dzīvsudraba ABL spektrs tika reģistrēts jaudas diapazonā no 2,5 līdz 5,0 W, kas atbilst 10 – 13 V spriegumam (strāva mainījās robežās no 0,25 – 0,32 A). Savukārt, As DKL spektrs tika reģistrēts jaudas diapazonā no 0,6 līdz 1,6 W, kas atbilst 3 – 7 mA strāvai (spriegums mainījās 194 – 233 V robežās), ražotāja norādītā optimālā strāvas vērtība bija 5 mA, maksimāli pieļaujamā – 8 mA.



5.1. att. Arsēnu saturošu ABL un DKL salīdzinājums: a) As 189,0 nm, 193,8 nm un 197,3 nm spektrālīniju integrālās intensitātes ABL un DKL; b) pietuvināta grafika daļa, kas attēlo As 189,0 nm, 193,8 nm un 197,3 nm spektrālīniju integrālās intensitātes DKL [K9, K14].

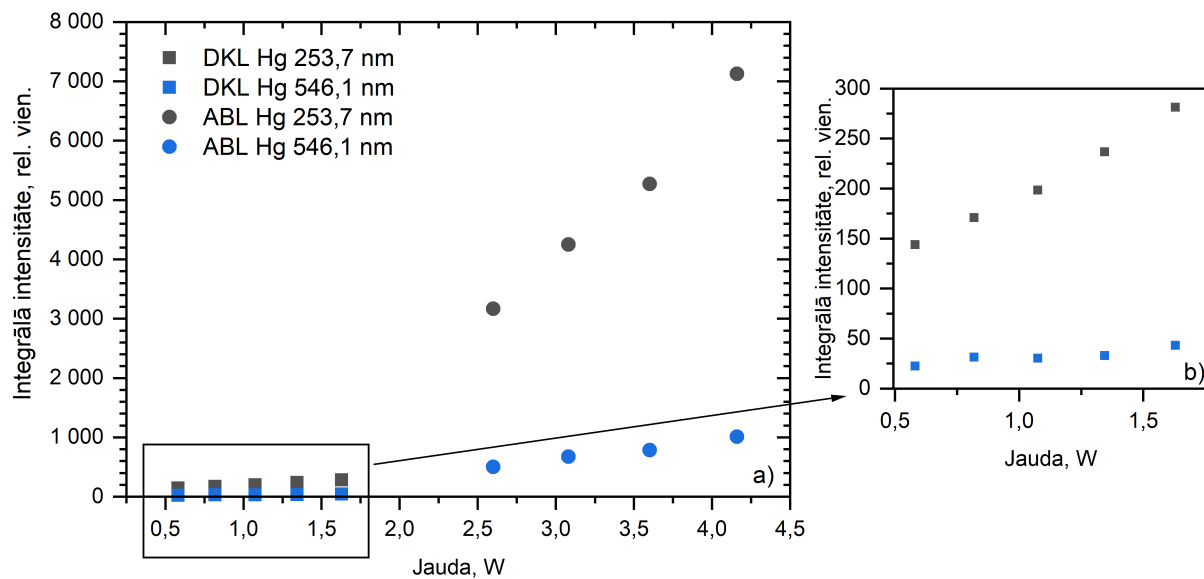
Dzīvsudraba spektrālīniju intensitāšu salīdzinājumam tika izmantotas divas Hg spektrālīnijas – rezonanses spektrālīnija 253,7 nm un spektrālīnija no redzamās spektra daļas – 546,1 nm. Abu izvēlēto spektrālīniju integrālās intensitātes atkarībā no jaudas abām lampām parādītas 5.2. a) attēlā. Izvērstis grafiks Hg spektrālīniju integrālajām intensitātēm tieši DKL parādīts 5.2. b) attēlā.

Salīdzinot abu Hg spektrālīniju intensitātes abās apskatītajās lampās, redzams, ka augstfrekvences bezelektrodu lampā spektrālīnijas ir ievērojami intensīvākas.

Dotās Hg ABL optimālā darbināšanas jauda ir apmēram 3,6 W, bet DKL optimālā darbināšanas jauda ir apmēram 1,1 W. Salīdzinot Hg spektrālīniju intensitātes pie optimālajām jaudas vērtībām, var secināt, ka Hg spektrālīniju intensitāte augstfrekvences bezelektrodu lampās ir apmēram 25 reizes lielāka nekā dobajā katoda lampās.

Papildus tam, jāņem vērā, ka pie ierosmes ģenerators jaudas 3,6 W dzīvsudraba ABL darbojas *E*-izlādes režīmā, bet pārejot *H*-izlādē, Hg 253,7 nm spektrālīnijas intensitāte pieaug vēl apmēram 7 – 10 reizes (skat. 4.2.2. nodaļu).

Dzīvsudraba saturošā dobajā katoda lampa eksperimentu laikā beidza darboties. Tas norāda uz lampas īso dzīveslaiku.



5.2. att. Dzīvsudrabu saturošu ABL un DKL salīdzinājums: a) Hg 253,7 nm un 546,1 nm spektrālīniju integrālās intensitātes ABL un DKL; b) pietuvināta grafika daļa, kas attēlo Hg 253,7 nm un 546,1 nm spektrālīniju integrālās intensitātes DKL [K14].

## **6. Atomu absorbcijas spektroskopijas izmantošana dzīvsudraba koncentrācijas noteikšanai**

Šī nodaļa sniedz ieskatu praktiskā atomu absorbcijas spektrometra pielietojumā. Dzīvsudraba koncentrācijas mērījumu veikšanai vides paraugos tika izmantots atomu absorbcijas spektrometrs ar Zēmana korekciju RA–915M (skat. 2.3.1. nodaļu).

Papildinot spektrometru ar palīgierīci PIRO–915+ (skat. 2.3.4. nodaļu), iespējams mērīt cietus un šķidrus paraugus, izmantojot pirolīzes metodi [P1, P3, P4, K1, K4, K6, K10, K11, K13, K15].

Šķidrumu mērīšanai spektrometram var pievienot papildierīci RP–92. Šī papildierīce paredzēta Hg koncentrācijas mērījumiem šķidros paraugos (galvenokārt ūdenī) ar auksto tvaiku metodi (skat. 1.1.3. nodaļu), kas atzīta par ļoti precīzu metodi Hg koncentrācijas mērījumiem šķīdumos [P10, K15].

### **6.1. Dzīvsudraba koncentrācijas mērījumi melno stārķu olu čaumalās**

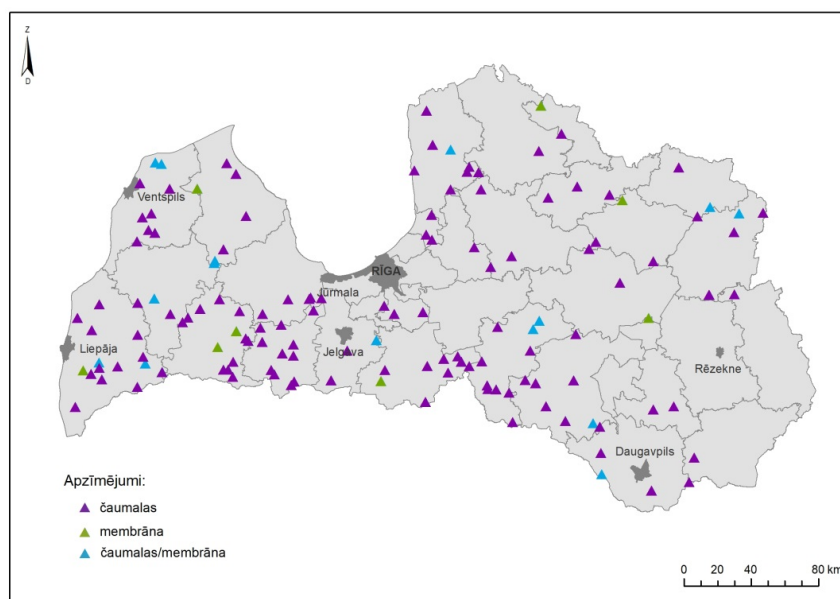
Pētījumā tika izmantotas olu čaumalas, kas sadarbībā ar ornitologu Dr. Biol. Māri Strazdu ievāktas laikā no 2003. līdz 2022. gadam.

#### **6.1.1. Hg koncentrācija čaumalās un membrānās**

Visos analizētajos paraugos tika noteikta Hg koncentrācija, kas bija vienāda vai lielāka par izmantotās metodes noteikšanas robežu. Dzīvsudraba koncentrācija dažādos paraugos bija atšķirīga. Ievērojamas atšķirības novērojamas starp čaumalas daļām – membrānu un pašu čaumalu.

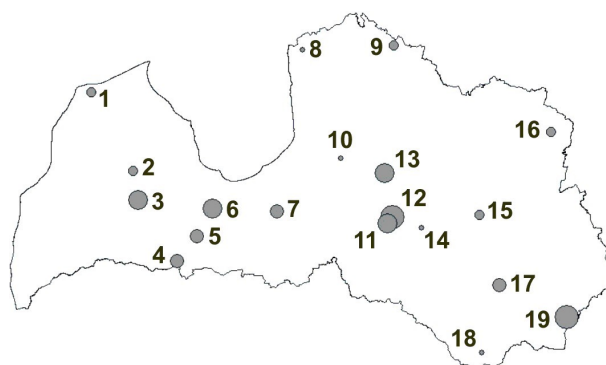
Kopumā mērījumi tika veikti vairāk nekā 350 melno stārķu čaumalu paraugos no 139 ligzdošanas vietām visā Latvijā. Paraugu ievākšanas vietas parādītas kartē 6.1. attēlā.

Sākotnējos rezultātos nelielā paraugu grupā (34 nedalītu čaumalu paraugi no 30 ligzdviētām jeb izmērītas 12 čaumalas, 17 membrānas un 21 jaukts paraugs) Hg koncentrācija čaumalās bija robežās no 6 – 22 ng/g, bet membrānās – no 42 – 293 ng/g [P4]. Tā kā ne vienmēr bija iespējams membrānas atdalīt no čaumalām, tad šajos gadījumos tika mērīti jaukti paraugi, kuru koncentrācijas bija attiecīgi vērtībās pa vidu starp atsevišķajām (10 – 60 ng/g). Šīs grupas jaukto



6.1. att. Melno stārķu čaumalu un membrānu paraugu ievākšanas vietas [119]. Ja vienā ligzdvietā iegūti vairāka veida paraugi, kā primārais parauga veids norādīta čaumala.

paraugu rezultātu attēlojums atbilstoši ligzdvietām, pie kurām čaumalas savāktas, redzams kartē 6.2. attēlā [P4].

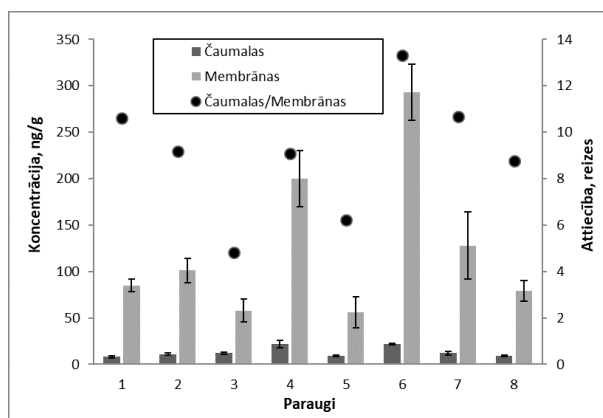


6.2. att. Analizēto paraugu izvietojums Latvijas teritorijā, punktu izmērs raksturo Hg koncentrācijas lielumu jauktos paraugos [P4].

Daļai paraugu Hg koncentrācija tika mērīta gan čaumalās, gan membrānās. Šo paraugu pāru Hg koncentrācijas parādītas 6.3. attēlā. Redzams, ka Hg koncentrācija čaumalās ir ievērojami mazāka nekā membrānās. Paraugos, kur Hg koncentrācija membrānā ir zemāka, koncentrāciju attiecība čaumalām pret membrānām ir aptuveni sešas reizes, savukārt, lielākā atšķirība vērojama paraugam, kurā ir vislielākā Hg koncentrācija membrānā, tam Hg koncentrāciju attiecība ir 1:13. Vidēji koncentrācija membrānās un čaumalās atšķiras 9 reizes.

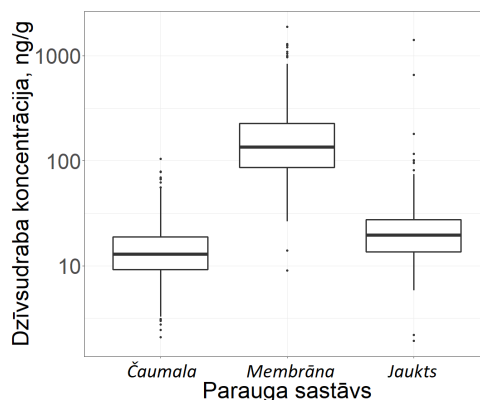
Tālākos mērījumos tika uzkrāta lielāka datu kopa – izmērītas 358 čaumalas, 361 membrāna un 179 jaukti paraugi. Izmērītā Hg koncentrācija čaumalās bija robežās no 3 – 52 ng/g, ar vidējo vērtību 16 ng/g. Membrānās vidējā Hg koncentrācija bija ievērojami augstāka – 202 ng/g, bet lielākā daļa vērtību robežās no 43 – 815 ng/g. Atsevišķos membrānu paraugos Hg koncen-





6.3. att. Hg koncentrāciju salīdzinājums čaumalās un membrānās [P4].

trācija pārsniedza 1000 ng/g [P3]. Šīs vērtības visdrīzāk skaidrojamas ar to, ka analizētajām membrānām klāt bija olbaltuma atliekas, kurā, kā rāda pētījumi [112, 113, 115] ir ievērojami lielākas Hg vērtības. Mērījumu rezultāti un to izklīde parādīti 6.4. attēlā.



6.4. att. Vidējā Hg koncentrācija olu čaumalu paraugos – čaumalās, membrānās un jauktos paraugos [P1].

Hg koncentrācija tiek saistīta ar vidē esošā dzīvsudraba pieejamību putnu barošanās areālā, un augstākas koncentrācijas varētu norādīt uz lokālu dzīvsudraba avotu vai vides piesārņojumu. Tomēr jāņem vērā, ka melnie stārķi barības meklējumos var nolidot pat 40 km no ligzdvietas [119].

Darbā [114] aprakstīti vēl daži faktori, kas var ietekmēt Hg koncentrācijas atšķirību čaumalās, un kas nav saistīti ar ģeogrāfisko atrašanās vietu. Tā ir, pirmkārt, paraugu sagatavošanas metodika, kas sevī ietver gan membrānu atdalīšanu vai neatdalīšanu no čaumalām, gan metodes čaumalu tīrīšanai. Otrkārt, tā ir putnu sugas ietekme. Šajā darbā aprakstītos rezultātus abi šie faktori ietekmēja minimāli, jo paraugu sagatavošana tika veikta vienā veidā, turklāt atsevišķi tika apskatītas olu čaumalas ar membrānu un bez tās. Tāpat mērījumiem tika izmantotas vienas putnu sugas čaumalas.

Trešais faktors, kas ietekmē dzīvsudraba daudzumu olās un attiecīgi to čaumalās, ir olās esošo embriju vecums, kā arī olu izdēšanas secība [120]. Embrijam augot lielākam, mainās

olas čaumalas struktūra, tā kļūst plānāka. Olās, kas attīstījušās ilgāk, ir mazāk dzīvsudraba [114]. Šajā darbā Hg koncentrācijas un olu „vecuma” saistība netika pētīta, tomēr tika novērots cits, ar olu attīstīšanos saistīts lielums – šķīlošos olu čaumalām bija vieglāk atdalīt membrānas [P4]. Dati par olu izdēšanas secību bija pieejami ierobežotam daudzumam paraugu, un šī darba ietvaros netika analizēti.

Salīdzinot datus no vairāk kā 300 čaumalu–membrānu pāriem, to savstarpējā Hg koncentrāciju attiecība bija vidēji 1:11, variējot starp 1:4 un 1:30. Vidējā vērtība ir tuva tai, kādu publikācijā par olu čaumalu izmantošanu Hg noteikšanai Amerikas avozetas čaumalās ir noteikuši S. Petersone ar kolēģiem – 1:13,2 [114].

Hg koncentrācijas atšķirībai čaumalās un membrānās ir vairāki iespējamie skaidrojumi. Viens no tiem ir ķīmiskā sastāva atšķirības – čaumalas ir vairāk neorganiskas, bet membrānas – organiskas [121], un metildzīvsudrabs, kas ir galvenā zivīs atrodamā Hg forma, vairāk uzkrājas tieši membrānās. Vēl viena hipotēze ietver olu fizioloģisko veidošanos – olu saturs mātītes ķermenī veidojas vispirms, un tikai pēc tam notiek čaumalu mineralizācija [121], kā arī nav zināms, kur mātītes ķermenī atrodas dzīvsudrabs, no kura tā atbrīvojas caur olām [P4].

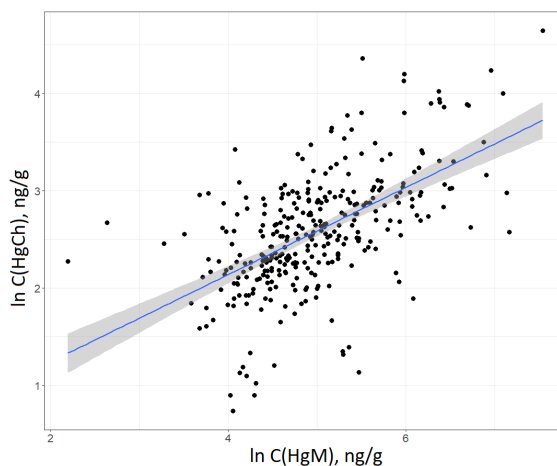
### 6.1.2. Korelācijas novērtējums

Tā kā melnie stārķi Latvijā ir aizsargājami putni, tiek ievāktas tikai to šķītušos olu čaumalas un neveiksmīgo olu atliekas. Pieejamās čaumalas atšķiras savā starpā ar izmēriem – sākot ar nelielām drumslām līdz gandrīz veselām čaumalām, reizēm membrānu gabaliem.

Ierobežotās paraugu pieejamības dēļ, lai varētu iegūt pilnīgāku informāciju, tika salīdzināti 320 čaumalu un membrānu paraugu pāri, meklējot korelāciju (6.5. attēlā). Tā kā paraugu izmēri ir nelieli un tie neveido normālsadalījumu, pirms statistiskās analīzes veikšanas Hg koncentrācijas tika naturāllogaritmētas.

Datu statistiskā analīze tika veikta ar programmas R (4.2.1. versija) palīdzību. Datu sadalījuma raksturojumam tika izvēlēta Spīrmana korelācijas analīze, kuru izmantojot, tika iegūta statistiski nozīmīga pozitīva korelācija starp čaumalu ( $C(HgCh)$ ) un membrānu ( $C(HgM)$ ) koncentrācijām ( $\rho=0,59$ ;  $p$ -vērtība  $< 2,2e^{-16}$ ), uz ko norāda korelācijas koeficients  $\rho$ , kas ir lielāks par 0,5. Tas nozīmē, ka pie lielākām Hg koncentrācijas vērtībām membrānās sagaidāma augstāka Hg koncentrācija arī čaumalās, un, kā redzams, 6.5. attēlā, pieaugums ir lineārs.

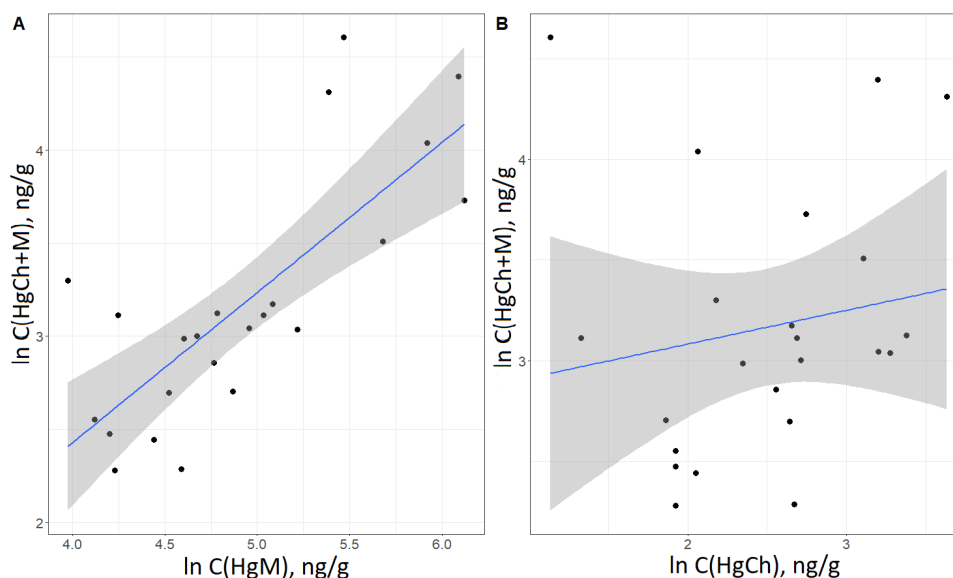
Datu kopā bija pieejami 23 paraugu tripleti, kam Hg koncentrācijas bija mērītas gan čaumalās, gan membrānās, gan jauktos paraugos. Šiem paraugiem tika meklēta saistība starp Hg koncentrācijām jauktos paraugos un attiecīgi membrānās vai čaumalās.



6.5. att. Logaritmēto Hg koncentrāciju olu čaumalās (C(HgCh)) un to membrānās (C(HgM)) savstarpējā saistība. Līkne parāda lineāru korelāciju, un pelēkā zona – 95% ticamības apgabalu [P1].

Līdzīgi kā iepriekš, pirms analīzes veikšanas koncentrācijas tika naturāllogaritmētas. Šo datu analīzei tika izvēlēta Pīrsona korelācijas analīze, jo pirmais tests ar 320 paraugiem parādīja, ka visvarbūtīgākā ir tieši lineāra korelācija.

Saistība starp logaritmētām Hg koncentrācijām jauktos paraugos un membrānās parādīta 6.6. a) attēlā. Korelācijas analīze parāda, ka starp abām paraugu grupām pastāv cieša korelācija, jo korelācijas koeficients  $\rho = 0,77$  ( $p$ -vērtība  $< 0,001$ ). Tas nozīmē, ka, palielinoties vienai no koncentrācijām, palielinās arī otra.



6.6. att. Logaritmētās Hg koncentrācijas jauktos paraugos un a) membrānās (C(HGM)) un b) olu čaumalās (C(HgCh)) savstarpējā saistība. Līknes parāda datu lineāro korelāciju un pelēkā zona – 95% ticamības apgabalu [P1].

6.6. b) attēlā parādīta logaritmēto Hg koncentrāciju jauktos paraugos un čaumalās saistība. Šajā gadījumā Pīrsona korelācijas koeficients  $\rho = 0,16$  ( $p$ -vērtība = 0,45), un korelācija starp abām paraugu grupām vērtējama kā ļoti vāja, nebūtiska.

## 6.2. Dzīvsudraba koncentrācijas mērījumi melno stārķu fēcēs

Fēces ir vēl viens veids, kā dzīvnieki no organisma izvada piesārņojumu.

Novērojot melno stārķu uzvedību ligzdā un tās tuvumā, ir atklāts, ka pieaugušie putni pārstāj pastāvīgi pieskatīt cāļus, kad tie ir sasnieguši aptuveni 2 – 3 nedēļu vecumu. Pēc šī laika (kas ir aptuveni jūnija sākumā), pieaugušie putni ligzdā vairs neuzturas un atgriežas tikai, lai pabarotu mazuļus. Tādējādi ir iespējams izšķirt pieaugušo putnu fēces (atrodamas ligzdas tuvumā pavasarī) un cāļu fēces (savāktas vasarā, pēc tam, kad pieaugušie ligzdas tuvumā vairs neizkārnās) [K10].

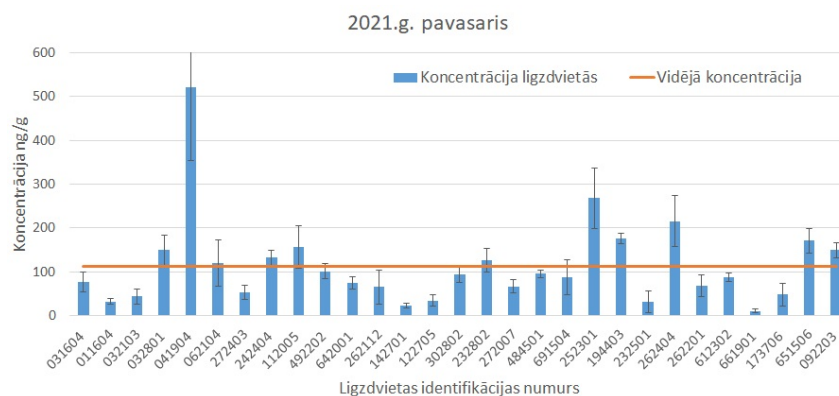
Šī darba ietvaros Hg koncentrācijas dati tika iegūti par fēcū paraugiem, kas ievākti no 2019. līdz 2022. gadam. Kopumā tika iegūts 201 paraugs no 99 ligzdvietām. 2019. gadā tika savākti 36 fēcū paraugi, 2020. gadā – 41 paraugs, 2021. gadā – 68 paraugi, un 2022. gadā – 56 fēcū paraugi. Paraugu sadalījums pa gadiem un atkarībā no putnu vecuma – pieauguši putni vai cāļi – parādīts 6.1. tabulā.

6.1. tabula.

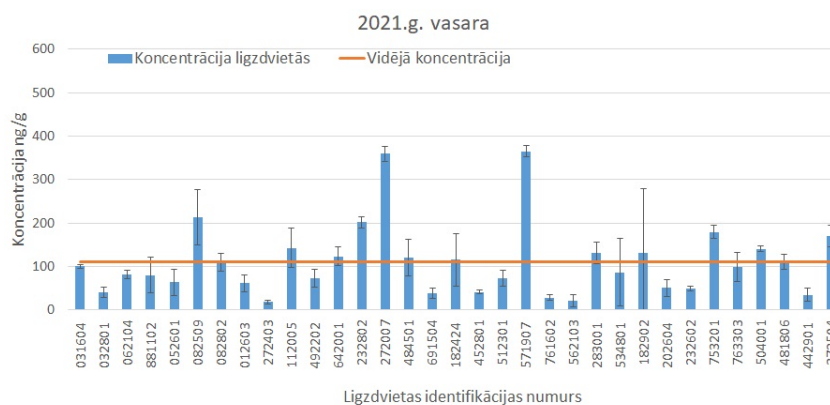
**Stārķu fēcū paraugu skaits sadalījumā pa gadiem un atkarībā no putnu vecuma (pieaudzis vai cālis).**

Ievākšanas gads	Ligzdvietas	Fēces, pieaugušo	Fēces, cāļu
2019	28	13	23
2020	31	22	19
2021	51	42	26
2022	42	30	26

6.7. un 6.8. attēlos redzami grafiki, kuros apkopoti Hg koncentrācijas fēcēs rezultāti, kas iegūti no 2021. gada pavasarī un vasarā ievāktajiem paraugiem. Rezultātu attēlošanā izmantoti ligzdu identifikācijas numuri, kas sastāv no sešiem cipariem. Katrai ligzdai ir savs unikālais numurs, kuru kopā ar vietas nosaukumu, datumu un arhīva numuru izmanto paraugu identificēšanai.



6.7. att. Hg koncentrācija 2021. gada pavasarī ievāktajos fēcū paraugos [K6]. Uz x ass parādīti ligzdvietu identifikācijas numuri.



6.8. att. Hg koncentrācija 2021. gada vasarā ievāktajos fēču paraugos [K6]. Uz x ass parādīti līdzdvieta identifikācijas numuri.

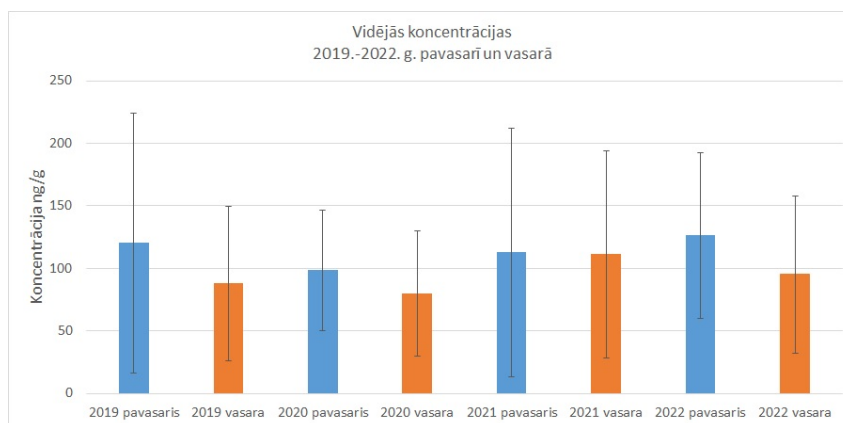
Redzams, ka lielākajā daļā paraugu Hg koncentrācija ir robežās no 20 – 180 ng/g ar vidējo vērtību 110 ng/g. Atsevišķos paraugos tā pārsniedz 350 ng/g. Hg koncentrāciju izkliede katrā līdzdvietā ir robežās no 3 līdz 50 % ar trīs izņēmumiem, kad tā ir lielāka par 50 %. Vidēji relatīvā mērījumu kļūda sasniedz 29 %, kas skaidrojama ar paraugu veidu, daudzumu un to, ka daļai paraugu klāt bija veģetācijas piemaisījumi, kas var ietekmēt gala rezultātu. Iespēju robežās fēces tika homogenizētas, tomēr pastāv iespēja, ka Hg paraugā nav sadalījies vienmērīgi. Hg koncentrācijas atšķirības starp līdzdvietām var norādīt uz atšķirīgiem Hg līmeņiem apkārtējā vidē, tomēr, lai izdarītu šādus secinājumus, nepieciešami dati par līdzdu atrašanās vietām attiecībā gan pret iespējamiem dzīvsudraba avotiem, gan upju baseiniem un citu barotņu atrašanās vietām.

Līdzīgs Hg koncentrāciju sadalījums pa dažādām līdzdvietām tika novērots arī 2019., 2020. un 2022. gada paraugos.

Lai aplūkotu Hg koncentrācijas fēcēs vidējās vērtības izmaiņu tendences vairāku gadu laikā, katra gada vasaras un pavasara sezonu paraugiem tika izrēķinātas vidējās vērtības.

Attiecīgi 2019. līdz 2022. gada pavasara un vasaras paraugu vidējās koncentrācijas parādītas 6.9. attēlā. Novērojama liela koncentrāciju izkliede (relatīvā kļūda ir 50% – 80%), kas saistīta ar iepriekš aprakstīto koncentrāciju atšķirību starp līdzdvietām, vienlaikus redzams, ka vidējā Hg koncentrācija četru gadu laikā svārstās ap 100 ng/g.

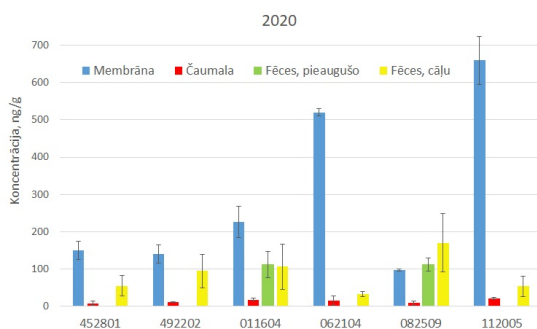
Vasaras jeb caļu fēcēs šī vērtība ir zemāka nekā pavasara jeb pieaugušo putnu fēcēs. To varētu skaidrot ar pārtikas ieguves atrašanās vietām, kā arī putnu vecumu, proti, jaunie putni parasti saņem barību no līdzdai tuvējā areāla, kurā vecāki to iegūst. Savukārt, par pieaugušo putnu barošanās vietām ir mazāk informācijas, daļa no fēcēs nonākušā dzīvsudraba var būt nākusi no kādas piesārņotākas vietas, kā arī, iespējams, to ietekmē līdzšinējās Hg rezerves organismā.



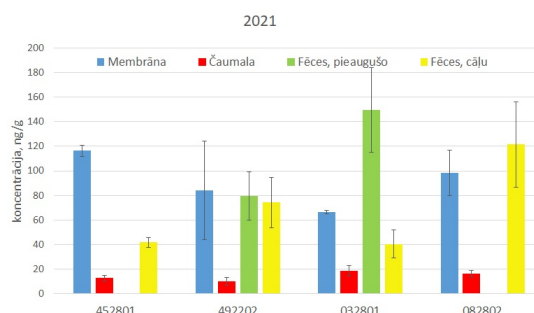
6.9. att. Vidējā Hg koncentrācija fēcēs vasaras un pavasara paraugos 2019. – 2022. gadā [K6].

### 6.2.1. Dzīvsudraba koncentrācijas čaumalās un fēcēs salīdzinājums

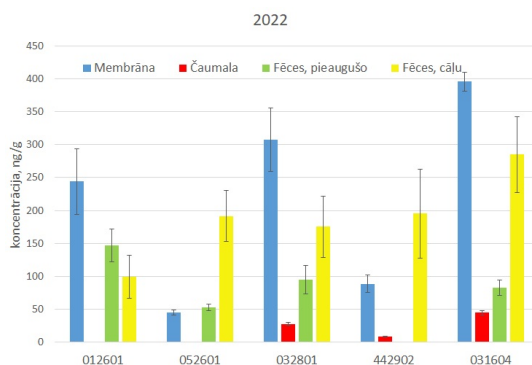
Pieejamo datu kopā par Hg koncentrāciju olu čaumalās un fēcēs starp 2020., 2021. un 2022. gada paraugiem tika atlasītas ligzdvietas, kurām bija pieejami vismaz trīs no paraugu veidiem (čaumalas, membrānas, cāļu fēcēs, pieaugušo putnu fēcēs), atlasē uzsvāru liekot uz datu pieejamību membrānām un cāļu fēcēm.



(a) 2020. gada paraugi



(b) 2021. gada paraugi



(c) 2022. gada paraugi

6.10. att. Hg koncentrācijas fēcēs un čaumalās salīdzinājums. Skaitļi apzīmē ligzdvieta identifikācijas numurus. Kļūdu nogriežņi parāda konkrēto paraugu ligzdvietā mērījumu standartnovirzes [K4].

2020. gadā bija 6 šādas ligzdvietas (6.10. a) attēlā), 2021. gadā – 4 ligzdvietas (6.10. b) attēlā) un 2022. gadā – 5 ligzdvietas (6.10. c) attēlā). Trim ligzdvietām bija pieejami dati par 2

no 3 gadiem – ligzdām nr. 452801 un 492202 par 2020. un 2021. gadu, bet ligzdai 032801 – par 2021. un 2022. gadu. No pārējām ligzdvietām dati pieejami par vienu gadu.

Lielākajā daļā paraugu grupu lielākā Hg koncentrācija bija novērojama olu čaumalu membrānās, bet mazākā – pašās olu čaumalās, savukārt koncentrācijas fēcēs bija pa vidu starp šiem datiem. Iespējamie datu analīzes virzieni ietver, piemēram, Hg koncentrāciju salīdzināšanu pieaugušo stārķu mātīšu fēcēs un olu membrānās, tomēr no pieejamajiem datiem nav informācijas par pieaugušo putnu dzimumu ievāktajiem fēcū paraugiem.

Kopumā šobrīd pieejamā datu kopa ir ierobežota, un pilnīgus secinājumus par Hg koncentrācijas salīdzinājumu fēcēs un membrānās/čaumalās nevar izdarīt.

#### *Hg mērīšana cietās vielās ar ZAAS*

Analizējot Hg mērīšanas metodiku un iegūtos rezultātus, var secināt, ka atomu absorbcijas metode papildināta ar Zēmana korekciju un paraugu atomizācijai izmantojot pirolīzi ir ērta un salīdzinoši vienkārša metode Hg koncentrācijas noteikšanai cietos paraugos. Metodes plusi ietver salīdzinoši vienkāršo paraugu sagatavošanu, kas samazina iespēju piesārņot paraugus tās laikā, tāpat sausus paraugus ir vieglāk uzglabāt nekā, piemēram, šķīdumus vai sasaldētus paraugus. Kā arī metode nodrošina augstu jutību, un ar to iespējams noteikt mazas Hg koncentrācijas, kas ir svarīgi, piemēram, tādu paraugu analīzē, kā čaumalas, kurās ir novērojams neliels dzīvsudraba daudzums.

Starp izaicinājumiem, kas saistīti ar šīs metodes pielietojumu, minams nepieciešamā parauga daudzums. Atkarībā no mērāmo paraugu tipa un pieejamības, tā var būt pietiekami, bet reizēm pārāk maz, lai iegūtu labus rezultātus. Tāpat problēmas var rasties, ja organisks paraugs sadegot veido dūmus, kas var apgrūtināt koncentrācijas noteikšanu mērījumu laikā, jo to dēļ samazinās analizatora gaismas daudzums, kā arī, ja paraugs sadegot veido nosēdumus, kas nonāk uz analizatora optiskajām sastāvdaļām, kā piemēram, kivetes lodziņiem, tādējādi to piesārņojot un samazinot gaismas caurlaidību, kas savukārt, samazina iekārtas jutību. Šādā gadījumā nepieciešama biežāka iekārtas tīrīšana.

Darbā iekļauto mērījumu rezultātu īss apkopojums, ietverot paraugu veidu, skaitu un minimālo, vidējo un maksimālo koncentrāciju, sniegts 6.2. tabulā. Apskatītas divas no melnajiem stārķiem iegūtu paraugu grupas – čaumalas, kas iedalītas trīs apakšgrupās (čaumalas, membrānas un jaukti paraugi), un fēces, kas iedalītas divās apakšgrupās (pieaugušo putnu un cāļu). Kopējais analizēto paraugu skaits pārsniedza 1000 vienības.

Tuvākā likuma norma Latvijā, ar kuru var salīdzināt iegūtos rezultātus, ir no Ministru

6.2. tabula.

Hg koncentrācijas melno stārķu paraugos īss rezultātu apkopojums.				
Paraugu veids	Paraugu skaits	Koncentrācija, ng/g		
		Vidējā	Maksimālā	Mīnīmālā
Čaumalas	358	16	105	3
Membrānas	361	202	1880	9
Jaukti paraugi	179	38	1411	7
Fēces, pieaugušo	107	112	521	10
Fēces, cāļu	94	110	366	8

Kabineta noteikumiem Nr. 118 [91], kur norādīts, ka pieļaujamā koncentrācija biotā ir 20  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Šī norma galvenokārt domāta Hg koncentrācijas regulēšanai zivīs un dota uz slapjsvara masu. Pielīdzinot iegūtās Hg koncentrācijas, jāņem vērā, ka tās iegūtas saussvaram, tātad slapjsvarā tās būtu mazākas. Literatūrā atrodams [122], ka pārejas koeficients ir apmēram 4–5, tātad saussvara koncentrācijas pieļaujamā norma ir apmēram 80 – 100  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Novērtējot rezultātus var secināt, ka vidējā Hg koncentrācija čaumalās ir zemāka nekā pieļaujamā norma, bet fēcēs un membrānās tā ir uz robežas vai pārsniedz pieļaujamo normu.

Salīdzinot iegūtos Hg koncentrācijas rezultātus ar literatūrā [27] atrodamo informāciju par Hg koncentrācijas līmeņiem, kas var ietekmēt putnu veselību un dzīvotspēju, var secināt, ka lielākajā daļā paraugu noteiktās koncentrācijas ir pietiekami mazas, un tās nerada nopietnu risku melno stārķu veselībai. Tomēr atsevišķos paraugos mērījumu rezultāti sasniedz līmeņus (500 ng/g un vairāk, atkarībā no pētījuma, putnu sugas, un apskatītā paraugu veida), kas varētu ietekmēt stārķu veselību un vairošanās spēju.

### 6.3. Dzīvsudraba koncentrācijas mērījumi ūdenī

Hg analizatora ar Zēmana korekciju izmantošana reālu dabas ūdeņu paraugu mērīšanai ar aukstā tvaika metodi tika pārbaudīta starptautiskā BrookRand Labs organizētā starplaboratoriju pētījumā.

Pētījumā par dzīvsudraba koncentrāciju mērīšanas metodēm piedalījās kopumā 53 laboratorijas no 15 valstīm, no kurām 49 iesniedza datus par kopējā Hg koncentrācijas mērīšanu, bet 36 – par metildzīvsudraba koncentrācijas mērīšanu [109].

Katra laboratorija saņēma deviņus ūdens paraugus ar nezināmām Hg koncentrācijām. Pēc mērījumu veikšanas dati tika anonīmi iesniegti pētījuma organizatoriem, norādot izmantotās paraugu sagatavošanas un mērīšanas metodes. Tā kā reālās koncentrācijas paraugos nebija zināmas, no iesūtītajiem datiem tika izrēķinātas vidējās vērtības, kā arī tika veikta datu statistiskā apstrāde un analīze, kas detalizēti aprakstīta pētījuma ziņojumā [109].



Atomfizikas un spektroskopijas institūta Augstas izšķirspējas spektroskopijas un gaismas avotu tehnoloģijas laboratorijas iegūtie Hg koncentrāciju rezultāti katram atsevišķajam paraugam atbilstoši paraugu ņemšanas vietai, kā arī vidējās vērtības un pētījumā iegūtās vidējās vērtības parādītas 6.3. tabulā.

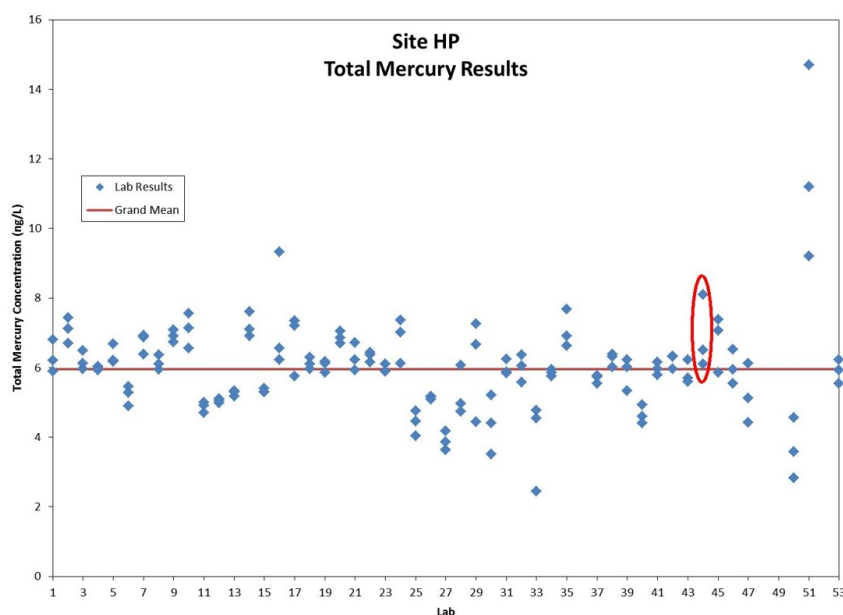
6.3. tabula.

Laboratorijā iegūtās Hg koncentrācijas vērtības deviņos analizētajos paraugos atbilstoši to ņemšanas vietai un salīdzinājumā ar vidējām vērtībām, kas iegūtas no visiem pētījumā iesūtītajiem datiem.

Parauga ņemšanas vieta	Heron Pond $C_{Hg}$ , ng/l	Sunset Pond $C_{Hg}$ , ng/l	Everett North $C_{Hg}$ , ng/l
	6,5	6,6	1,9
Mērījumu rezultāti	6,1	7,6	2,4
	8,1	6,4	0,8
Laboratorijas vidējais	6,9	6,9	1,7
Kopējais vidējais	6,0	5,8	1,4

Redzams, ka visām trīs paraugu ņemšanas vietām iegūtie rezultāti attiecībā pret kopējām vidējām koncentrācijām ir nedaudz paaugstināti. Vienlaikus tie ir tuvi kopējam pētījumā iegūtajam rezultātam, ko apliecina arī pētījumā izmantotie statistiskie rādītāji, kas rezultātus no Heron Pond un Sunset Pond raksturo kā labus.

Paraugu ņemšanas vietas Everett North rezultāti statistiski tika atzīti par pārāk izkliedētiem. Lielāka rezultātu izkliede skaidrojama ar to, ka noteiktās koncentrācijas bija tuvas izmantotās metodes kvantifikācijas sliekšnim, kas noteikts kā 1,2 ng/l. Mūsu laboratorijā iegūtās



6.11. att. Visu pētījumā piedalījušos laboratoriju Hg koncentrācijas mērījumu rezultāti, kas iegūti par paraugu ņemšanas vietu Heron Pond ar norādītu vidējo Hg koncentrācijas vērtību. Sarkanā elipse aptver mūsu laboratorijas rezultātu. Attēls no pētījuma ziņojuma [109].

Hg koncentrācijas vērtības paraugu ņemšanas vietai Heron Pond salīdzinājumā ar visu pārējo

laboratoriju, kas piedalījās kopējā dzīvsudraba koncentrāciju noteikšanā, iesniegtajiem datiem redzamas 6.11. attēlā. Grafikā atzīmēta arī izrēķinātā vidējā Hg koncentrācija 6,0 ng/l.

Salīdzinot laboratorijas iegūtos rezultātus ar citu laboratoriju rezultātiem, var secināt, ka izvēlētajā metode un dzīvsudraba analizators ir piemēroti nelielu Hg koncentrāciju mērīšanai ūdenī. Tā kā, izmantojot aukstā tvaika metodi, paraugu sagatavošanā un mērīšanā nepieciešams izmantot ķīmiskas vielas un to šķīdumus, tad uzmanība jāpievērš šo vielu tīrībai attiecībā uz dzīvsudrabu. Kā arī nepieciešams nodrošināt no dzīvsudraba tīrus mērījumos izmantotos laboratorijas traukus.

## 7. Secinājumi

Apkopojot 3. – 6. nodaļās iegūtos rezultātus, tika izdarīti šādi galvenie secinājumi:

1. Optimāla jaudas vērtība As ABL darbināšanai ir aptuveni 14 W ( $\approx 20$  V), jo pie šīs jaudas spektrālīnijām nav vai ir minimāla pašabsorbēcija. Pie lielākām jaudas vērtībām pašabsorbēcija pieaug. Vismazākā pašabsorbēcija ir 197,3 nm rezonanses spektrālīnijai, bet vislielākā pašabsorbēcija un mazākā intensitāte ir 189,0 nm spektrālīnijai.
2. Izmantojot ierosmei ģeneratoru ar frekvenci 300 MHz, iegūst lielākas intensitātes spektrālīnijas, turklāt pie zemākas jaudas, nekā izmantojot ģeneratoru ar 100 MHz frekvenci.
3. Arsēnu saturošas ABL noteiktos apstākļos no stabila režīma pāriet pašmodulācijas režīmā. Šī pāreja vidēji notiek pie 26 – 28 V ierosmes ģenerators sprieguma, bet var sākties jau pie 24 V, vai nesākties līdz pat 30 V spriegumam. Novērots, ka apskatītajā 21 – 29 V sprieguma diapazonā getera pievienošana novērš pašmodulācijas režīma veidošanos. Pašmodulācijas periods As ABL ir atkarīgs no ierosmes ģenerators jaudas.
4. As ABL spektrālīniju ilgtermiņa fluktuācijas ir nelielas – atkarībā no lampas un darbināšanas režīma tās ir 0,3 – 0,7% robežās.
5. As ABL gāzes temperatūra ir aptuveni 1000 – 1100 K. Iegūtie rezultāti saskan ar tiem, kas iegūti citu elementu ABL.
6. Hg kapilāra lampu iespējams darbināt, novietojot kapilāru trīs atšķirīgās pozīcijās – ar kapilāru horizontāli, ar kapilāru vertikāli un attiecīgi rezervuāru augšā vai lejā. Pētījuma rezultāti parādīja, ka kapilāra lampai piemērotākais darbināšanas režīms ir ar kapilāra novietojumu horizontāli. Novērtējot starojuma stabilitāti visām trim kapilāra pozīcijām, var secināt, ka kapilāra novietojums horizontāli un vertikāli ar rezervuāru lejā sniedz stabilāko starojumu – fluktuācijas ir apmēram 2% apmērā.
7. Hg sfēriskā lampa darbojas gan  $E$ -izlādē, gan  $H$ -izlādē, pāreja no vienas izlādes otrā notiek apmēram pie 15 V sprieguma. Izmantošanai AAS optimāls darbināšanas spriegums ir apmēram 12 – 13 V, jo pie lielākām sprieguma vērtībām spektrālīnijai novērojama pašabsorbēcija. Pēc nostabilizēšanās Hg 253,7 nm spektrālīnijas starojuma fluktuācijas sfēriskajā lampā sasniedza 1,1%.
8. As un Hg gadījumā augstfrekvences bezelektrodu lampa nodrošina ievērojami intensīvā-

ku starojumu nekā dobajā katoda lampa – arsēna ABL spektrālīniju intensitāte bija pat 1000 reizes lielāka, bet Hg ABL – vismaz 25 reizes lielāka nekā attiecīgo spektrālīniju intensitāte DKL.

9. Zēmana AAS ir piemērota metode Hg koncentrāciju noteikšanai putnu olu čaumalu, membrānu un fēcū paraugos, atļaujot mērīt Hg koncentrācijas ap 5 ng/g. Izmantojot pirolīzes metodi, paraugu sagatavošana ir minimāla, kas samazina piesārņojuma iespējas, un rezultāti iegūstami ātri, dažu minūšu laikā.
10. Dzīvsudraba koncentrācija olu čaumalās ir aptuveni 9 – 11 reizes mazāka nekā to membrānās. Čaumalās, kurām membrāna nav atdalīta, dzīvsudraba koncentrācija ir augstāka (vidējā koncentrācija 38 ng/g) nekā tajās, kurām membrānas ir noņemtas (vidējā koncentrācija 16 ng/g). Tas būtu jāņem vērā salīdzinot datus publikācijās par Hg olu čaumalās. Vidējā koncentrācija tīrās membrānās ir 202 ng/g. Starp Hg koncentrāciju olu čaumalās un membrānās pastāv vidēji cieša pozitīva korelācija.
11. Hg koncentrācija pieaugušo putnu fēcēs un cāļu fēcēs ir atšķirīga. Cāļu fēcēs vidēji Hg koncentrācija ir zemāka (94 ng/g) nekā pieaugušo stārķu fēcēs (107 ng/g).
12. Iegūto Hg koncentrāciju melno stārķu paraugos vidējās vērtības ir tuvas Ministru kabineta noteikumos dotajai pieļaujamajai normai biotā. Vienlaikus lielākajā daļā paraugu netika iegūtas koncentrācijas, kas literatūrā aprakstītas kā nopietnus veselības traucējumus radošas.
13. Papildinot ZAAS spektrometru Hg koncentrāciju mērīšanai ar aukstā tvaika ģenerācijas papildiekārtu, iespējams mērīt Hg ūdeņos ar noteikšanas robežu 0,5 ng/l. Darbā iekļauti ūdens testa paraugu mērījumi starplaboratoriju pētījuma ietvaros. Iegūtie rezultāti ir tuvi citu laboratoriju ziņotajiem rezultātiem, apliecinot, ka izmantotā metode ir piemērota Hg koncentrācijas noteikšanai dabas ūdeņos.

## 8. Publikāciju un konferenču tēžu saraksts

### Ar darba tēmu saistītās publikācijas:

- [P1] A. Abola, A. Rimsa, R. Veilande, M. Strazds, G. Revalde. Data correlation of mercury in eggshells and eggshell membranes of wild birds. *Engineering for Rural Development* (2023), Article N° TF071. DOI: 10.22616/ERDev.2023.22.TF071
- [P2] N. Zorina, A. Abola, A. Skudra, G. Revalde. Study of arsenic resonance spectral lines in far UV region from a HFEDL for usage in Zeeman absorption spectroscopy. *IOP conference series: Journal of Physics Vol. 2439* (2023) Article N°012013. DOI:10.1088/1742-6596/2439/1/012013
- [P3] A. Abola, Z. Brike, G. Revalde, R. Veilande, K. Rancane, A. Skudra, M. Strazds. Determination of Hg in Biological Samples of Black Storks by Zeeman Atomic Absorption Spectrometry. *Imaging and Applied Optics Congress 2022, Technical Digest Series (Optica Publishing Group, 2022)*, paper JW2A.20. DOI:10.1364/3D.2022.JW2A.20
- [P4] A. Abola, M. Strazds, Z. Gavare, R. Veilande. Assessing mercury pollution using black stork eggshells. *Proceedings of the 13th International Scientific and Practical Conference Environment. Technology. Resources, Vol. 1* (2021), p. 12 – 16. DOI:10.17770/etr2021vol1.6528
- [P5] N. Zorina, A. Skudra, G. Revalde, A. Abola. Study of As and Tl high-frequency electrodeless lamps for Zeeman absorption spectroscopy, *Proceedings of SPIE, Vol. 11585, Biophotonics–Riga 2020*, Article N°115850B (2020); DOI:10.1117/12.2580856
- [P6] N. Zorina, A. Skudra, G. Revalde, A. Abola. Studies of Thallium Line Spectra in Thallium - Mercury Discharge. *IOP Conference Series: Journal of Physics Vol.1289, N° 1* (2019). Article N° 012044. DOI:10.1088/1742-6596/1289/1/012044
- [P7] E. Bogans, J. Skudra, A. Svagere, Z. Gavare. Analysis of Mercury Pollution in Air in Urban Area of Riga Using Atomic Absorption Spectrometry. W. Leal Filho, A.Übelis, D.Bērziņa (eds), *Sustainable Development, Knowledge Society and Smart Future Manufacturing Technologies. World Sustainability Series. Springer, Cham.* (2015), p. 219 – 228. DOI:10.1007/978-3-319-14883-0\_15
- [P8] Z. Gavare, A. Svagere, R. Zvejnieks, A. Skudra. The investigation of different discharge

- modes in high frequency argon-zinc discharge. Romanian Journal of Physics, Vol. 59, N° 5 – 6 (2014), p. 561 – 569
- [P9] E. Gavars, A. Svagere, A. Skudra, N. Zorina, R. Poplausks. Measurements of SiO<sub>2</sub> glass surface parameters by methods of microscopy. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Vol.38, N° 1 (2012), Article N° 012043. DOI:10.1088/1757-899X/38/1/012043
- [P10] E. Bogans, Z. Gavare, A. Svagere, R. Poikane, J. Skudra. Mercury Pollution Exploration in Latvia with High-Sensitivity Zeeman Atomic Absorption Spectrometry. Environmental and Climate Technologies, Vol. 7 (2012), p. 39 – 45. DOI:10.2478/v10145-011-0026-y
- [P11] Z. Gavare, A. Svagere, M. Zinge, G. Revalde, V. Fyodorov. Determination of gas temperature of high-frequency low-temperature electrodeless plasma using molecular spectra of hydrogen and hydroxyl-radical. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, Vol. 113, N° 13 (2012), p. 1676 – 1682. DOI:10.1016/j.jqsrt.2012.04.022

***Piekrītu, ka publikācijās ziņoto pētījumu rezultāti tiek izmantoti šajā darbā.***

G. Rēvalde

N. Zorina

E. Bogans

Z. Gavare

Publikācijas [P9] korespondējošā autore ir darba autore A. Ābola.

Publikāciju [P1], [P4], [P7] viena no korespondējošiem autoriem ir darba autore A. Ābola.

Publikāciju [P2], [P5], [P6] korespondējošā autore ir N. Zorina.

Publikācijas [P3] korespondējošā autore ir G. Rēvalde.

Publikācijas [P10] korespondējošais autors ir E. Bogans.

Publikāciju [P8], [P11] korespondējošā autore ir Z. Gavare.

**Darbā iekļautie rezultāti prezentēti konferencēs:**

- [K1] A. Abola, A. Rimsa, Z. Briķe, R. Veilande, G. Revalde. Zeeman AAS – a means to assess mercury pollution in the environment through artefacts of wild birds. In abstracts of XXXVth International Conference on Phenomena in Ionized Gases (ICPIG 2023), Egmond aan Zee, Netherlands, July 9 – 14 (2023), p. 259
- [K2] A. Abola, G. Revalde. Self-modulation in arsenic high-frequency electrodeless lamps. In abstracts of XXXVth International Conference on Phenomena in Ionized Gases (ICPIG 2023), Egmond aan Zee, Netherlands, July 9 – 14 (2023), p. 295
- [K3] G. Revalde, A. Abola, N.Zorina, A.Skudra. Investigation of radiation of Hg 198 isotope lamp. In abstracts of XXXVth International Conference on Phenomena in Ionized Gases (ICPIG 2023), Egmond aan Zee, Netherlands, July 9 – 14 (2023), p. 246
- [K4] A. Abola, Z. Briķe, G. Revalde, R. Veilande, A. Rimsa, M. Strazds. Use of Zeeman AAS for mercury determination in black storks. In abstracts of European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (EWCPS 2023), Ljubljana, Slovenia, January 29th – February 3rd (2023), p. 203
- [K5] A. Abola, G. Revalde, A. Skudra, N. Zorina. Stability of low temperature plasma radiation in high frequency electrodeless light sources. In abstracts of European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (EWCPS 2023), Ljubljana, Slovenia, January 29th – February 3rd (2023), p. 137
- [K6] A. Ābola, M. Strazds, Z. Briķe, R. Veilande, K. Rancāne. Analysis of mercury concentration measurements in the faeces of black storks. In abstracts of 15th International Conference on Mercury as a Global Pollutant (ICMGP 2022), virtual, July 24 – 29 (2022), ID59
- [K7] G. Rēvalde, A. Ābola, N. Denisova, R. Veilande. The Role of the Operating Position of Mercury Capillary Light Sources. In abstracts of 14th European Conference on Atoms Molecules and Photons (ECAMP14), Vilnius, Lithuania, June 27th – July 1st (2022), p. 280
- [K8] K. Rancāne, A. Ābola, G. Rēvalde. Spectral measurements of mercury containing high frequency electrodeless lamps. In abstracts of 18th International Young Scientist Conference Developments in Optics and Communications 2022 (DOC 2022), virtual (Riga, Latvia) April 21 – 22 (2022), p. 51
- [K9] K. Rancāne, A. Ābola. A Comparison of the spectral properties in the UV region of

- arsenic high frequency electrodeless lamps and hollow cathode lamps. In abstracts of 65th International Conference for Students of Physics and Natural Sciences Open Readings 2022, virtual (Vilnius, Lithuania), March 15 – 18 (2022), p. 194
- [K10] Z. Brike, R. Veilande, M. Strazds, K. Rancane, A. Abola, A. Skudra. Mercury concentration in the faeces of black storks. In abstracts of 22nd International Scientific Conference EcoBalt 2021, Riga, Latvia, October 21 – 23 (2021), p. 35
- [K11] A. Abola, E. Bogans, A. Skudra, Z. Gavare, M. Strazds. Survey of total mercury concentration levels in eggshells of black storks. In abstracts of 14th International Conference on Mercury as a Global Pollutant (ICMGP 2019), Krakow, Poland, September 8 – 13 (2019), p. 232
- [K12] A. Skudra, N. Zorina, A. Abola, G. Revalde. Study of As spectrallines for discharge diagnostic purpose. In abstracts of 46th EPS Conference on Plasma Physics, Milan, Italy, July 8 – 12 (2019), P5.3002.
- [K13] A. Ābola, Z. Gavare, E. Bogans, M. Strazds. Determination of total Mercury concentration in eggshells of Black Storks. In abstracts of International Conference Ecobalt 2018, Vilnius, Lithuania, October 25 – 27 (2018) p. 36
- [K14] A. Ābola. Spectral comparison of As and Hg containing high frequency electrodeless lamps and hollow cathode lamps. In abstracts of 14th International Young Scientist conference Developments in Optics and Communications 2018 (DOC 2018), Riga, Latvia, April 12 – 13 (2018), p.46.
- [K15] A. Ābola, Z. Gavare, E. Bogans, M. Strazds. Studies of mercury levels in black storks and their habitat. In abstracts of 19th International Scientific Conference Ecobalt 2014, Riga, Latvia, October 8 – 10 (2014) p. 10
- [K16] A. Svagere, Z. Gavare, J. Skudra, M. Zinge. Intensity changes in time of high–frequency electrodeless discharge lamps containing heavy metals. In abstracts of 5th International Workshop on Plasma Spectroscopy (IPS–2012), Giens, France, May 13–16(2012), p.42
- [K17] Z. Gavare, A. Svagere, J. Skudra, V. Fyodorov. Studies of self–modulation phenomena in high–frequency electrodeless lamps. In abstracts of 5th International Workshop on Plasma Spectroscopy (IPS–2012), Giens, France, May 13 – 16 (2012), p. 31
- [K18] A. Švāgere, J. Skudra. Intensity stability measurements of high–frequency electrodeless discharge lamps. In abstracts of 55th scientific conference for young students of physics and natural sciences Open Readings 2012, Vilnius, Lithuania, March 28–31 (2012), p.49



## Literatūra

- [1] J. Briffa, E. Sinagra, un R. Blundell, "Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans," *Heliyon*, vol. 6, no. 9, p. e04691, 2020.
- [2] H. Ali, E. Khan, un I. Ilahi, "Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: Environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation," *Journal of Chemistry*, vol. 2019, pp. 1–14, 2019.
- [3] S. R. Koirtiyohann, "A history of atomic absorption spectrometry," *Analytical Chemistry*, vol. 63, no. 21, pp. 1024A–1031A, 1991.
- [4] S. Akman, B. Demirata-Ozturk, un N. Tokman, "Atomic Absorption Spectroscopy," in *Food Toxicants Analysis*, pp. 637–665, Elsevier, 2007.
- [5] A. Walsh, "The application of atomic absorption spectra to chemical analysis," *Spectrochimica Acta*, vol. 7, pp. 108–117, 1955.
- [6] U.S. EPA., *Method 245.1: Determination of Mercury in Water by Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry*. Cincinnati, OH, revision 3.0. ed., 1994.
- [7] A. Gałuszka, Z. M. Migaszewski, un J. Namieśnik, "Moving your laboratories to the field – advantages and limitations of the use of field portable instruments in environmental sample analysis," *Environmental Research*, vol. 140, pp. 593–603, 2015.
- [8] Z. Lv, J. Liu, X. Mao, X. Na, un Y. Qian, "Portable and miniature mercury analyzer using direct sampling inbuilt-metal ceramic electrothermal vaporization," *Analytica Chimica Acta*, vol. 1231, p. 340444, 2022.
- [9] A. Ganeev, Z. Gavare, V. I. Khutorshikov, S. V. Khutorshikov, G. Revalde, A. Skudra, G. M. Smirnova, un N. R. Stankov, "High-frequency electrodeless discharge lamps for atomic absorption analysis," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 58, no. 5, pp. 879–889, 2003.
- [10] G. Revalde un A. Skudra, "Optimization of mercury vapour pressure for high-frequency electrodeless light sources," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 31, no. 23, pp. 3343–3348, 1998.
- [11] A. Skudra, J. Silinsh, G. Revalde, M. Berzinsh, un N. Zorina, "Nanoscale modification of glass surfaces in the light sources," in *First Latvian conference Nanomaterials and nanotechnologies, proceedings* (I. Zalite un J. Krastins, eds.), pp. 34 – 39, Institute of Inorganic Chemistry, Riga Technical University, 2005.
- [12] G. Revalde, S. Sholupov, A. Ganeev, S. Pogarev, V. Ryzhov, un A. Skudra, "Use of radiation sources with mercury isotopes for real-time highly sensitive and selective benzene determination in air and natural gas by differential absorption spectrometry with the direct Zeeman effect," *Analytica Chimica Acta*, vol. 887, pp. 172–178, 2015.
- [13] A. A. Пупышев, *Атомно-абсорбционный спектральный анализ*. Мир химии, ТЕХНОСФЕРА, 2009.

- [14] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, "Substance Priority List 2022." Tiešsaiste: <https://www.atsdr.cdc.gov/spl/index.html>. [Skatīts 16.08.2023.].
- [15] M. U. Rehman, R. Khan, A. Khan, W. Qamar, A. Arafah, A. Ahmad, A. Ahmad, R. Akhter, J. Rinklebe, un P. Ahmad, "Fate of arsenic in living systems: Implications for sustainable and safe food chains," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 417, p. 126050, 2021.
- [16] M. F. Hughes, B. D. Beck, Y. Chen, A. S. Lewis, un D. J. Thomas, "Arsenic exposure and toxicology: A historical perspective," *Toxicological Sciences*, vol. 123, no. 2, pp. 305–332, 2011.
- [17] F. Sprovieri et al., "Atmospheric mercury concentrations observed at ground-based monitoring sites globally distributed in the framework of the GMOS network," *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 16, no. 18, pp. 11915–11935, 2016.
- [18] B. Gworek, W. Dmuchowski, un A. H. Baczevska-Dąbrowska, "Mercury in the terrestrial environment: a review," *Environmental Sciences Europe*, vol. 32, no. 1, 2020.
- [19] B. Gworek, O. Bemowska-Kalabun, M. Kijeńska, un J. Wrzosek-Jakubowska, "Mercury in marine and oceanic waters – a review," *Water, Air & Soil Pollution*, vol. 227, sep 2016.
- [20] F. M. M. Morel, A. M. L. Kraepiel, un M. Amyot, "The chemical cycle and bioaccumulation of mercury," *Annual Review of Ecology and Systematics*, vol. 29, no. 1, pp. 543–566, 1998.
- [21] R. A. Lavoie, T. D. Jardine, M. M. Chumchal, K. A. Kidd, un L. M. Campbell, "Biomagnification of mercury in aquatic food webs: A worldwide meta-analysis," *Environmental Science & Technology*, vol. 47, no. 23, pp. 13385–13394, 2013.
- [22] G. Harding, J. Dalziel, un P. Vass, "Bioaccumulation of methylmercury within the marine food web of the outer Bay of Fundy, Gulf of Maine," *PLOS ONE*, vol. 13, no. 7, p. e0197220, 2018.
- [23] A. Skudra, L. Mezule, K. Spunde, G. Revalde, A. Zajakina, M. Ziņģe, un T. Juhna, "Alternative UV light sources for surface disinfection," *ENVIRONMENT. TECHNOLOGIES. RESOURCES. Proceedings of the International Scientific and Practical Conference*, vol. 1, pp. 218–222, 2021.
- [24] A. Skudra, G. Revalde, A. Zajakina, L. Mezule, K. Spunde, T. Juhna, un K. Rancane, "UV inactivation of Semliki Forest virus and bacteria by alternative light sources," *Journal of Photochemistry and Photobiology*, vol. 10, p. 100120, 2022.
- [25] J. Černova, "Ekoloģiskā piesārņojuma kumulācija melnā stārķa (*Ciconia nigra*) organismā," internatūras prakses atskaites darbs, Latvijas Lauksaimniecības Universitāte, Jelgava, 2015.
- [26] V. Ķerus, A. Dekants, A. Auniņš, un I. Mārdega, *Latvijas ligzdojošo putnu atlanti 1980–2017*. Rīga: Latvijas Ornitoloģijas biedrība, 2021.
- [27] J. T. Ackerman, C. A. Eagles-Smith, M. P. Herzog, C. A. Hartman, S. H. Peterson, D. C. Evers, A. K. Jackson, J. E. Elliott, S. S. V. Pol, un C. E. Bryan, "Avian mercury exposure and toxicological risk across western North America: A synthesis," *Science of The Total Environment*, vol. 568, pp. 749–769, 2016.

- [28] M. Kamiński, J. Bańbura, B. Janic, L. Marszał, P. Minias, un P. Zieliński, “Intra-seasonal and brood-size dependent variation in the diet of black stork (*Ciconia nigra*) nestlings,” *Waterbirds*, vol. 41, no. 3, pp. 268–275, 2018.
- [29] C. A. Eagles-Smith, J. T. Ackerman, S. E. W. D. L. Cruz, un J. Y. Takekawa, “Mercury bioaccumulation and risk to three waterbird foraging guilds is influenced by foraging ecology and breeding stage,” *Environmental Pollution*, vol. 157, no. 7, pp. 1993–2002, 2009.
- [30] J. C. V. Loon, *Analytical atomic absorption spectroscopy*. Academic Press, 1980.
- [31] W. Demtröder, *An Introduction to Atomic and Molecular Physics*. Springer, 2005.
- [32] B. Welz, H. Becker-Ross, S. Florek, un U. Heitmann, *High-Resolution Continuum Source AAS*. Wiley-VCH, 2005.
- [33] B. Welz, “Atomic absorption spectrometry — pregnant again after 45 years,” *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 54, no. 14, pp. 2081–2094, 1999.
- [34] S. A. Kazantsev, V. I. Khutorshchikov, G. H. Guthöhrlein, un L. Windholz, *Practical Spectroscopy of High-Frequency Discharges*. Springer New York, NY, 1998.
- [35] S. Sholupov, S. Pogarev, V. Ryzhov, A. Skudra, un E. Bogans, “Zeeman AA monitors for determination of background mercury concentration in ambient air and gases without absorption traps,” in *Proceedings of 15th International Conference on Heavy Metals in the Environment*, (Poland), p. 1071, Department of Analytical Chemistry, Chemical Faculty, Gdansk University of Technology, Gdansk, 2010.
- [36] B. Welz, *Atomic absorption spectrometry*. Wiley-VCH, 3rd ed., 1999.
- [37] К. Курейчик, А. Безлепкин, А. С. Хомяк, В. В. Александров, un В. В. Грузинский, *Газоразрядные источники света для спектральных измерений*. Минск Издательство “Университетское”, 1987.
- [38] G. Lister, “Electrodeless lamps and UV sources,” in *Handbook of Advanced Lighting Technology*, pp. 1141–1171, Springer International Publishing, 2017.
- [39] G. Revalde, N. Denisova, Z. Gavare, un A. Skudra, “Diagnostics of capillary mercury–argon high-frequency electrodeless discharge using line shapes,” *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 94, no. 3-4, pp. 311–324, 2005.
- [40] J. M. Mansfield, M. P. Bratzel, H. O. Norgordon, D. O. Knapp, K. E. Zacha, un J. D. Winefordner, “Experimental investigation of electrodeless discharge lamps as excitation sources for atomic fluorescence flame spectrometry,” *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 23, no. 6, pp. 389–402, 1968.
- [41] T. E. Barber, P. E. Walters, M. W. Wensing, un J. D. Winefordner, “Diode laser atomic absorption using a new reference method,” *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 46, no. 6-7, pp. 1009–1014, 1991.
- [42] A. Zybin, J. Koch, H. D. Wizemann, J. Franzke, un K. Niemax, “Diode laser atomic absorption spectrometry,” *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 60, no. 1, pp. 1–11, 2005.

- [43] T. N. Anderson, J. K. Magnuson, un R. P. Lucht, "Diode-laser-based sensor for ultraviolet absorption measurements of atomic mercury," *Applied Physics B*, vol. 87, no. 2, pp. 341–353, 2007.
- [44] H. Becker-Roß, S. Florek, U. Heitmann, un R. Weiße, "Influence of the spectral bandwidth of the spectrometer on the sensitivity using continuum source AAS," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 355, no. 3–4, pp. 300–303, 1996.
- [45] S. L. Ferreira, M. A. Bezerra, A. S. Santos, W. N. dos Santos, C. G. Novaes, O. M. de Oliveira, M. L. Oliveira, un R. L. Garcia, "Atomic absorption spectrometry – a multi element technique," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 100, pp. 1–6, 2018.
- [46] M. Resano, M. Flórez, un E. García-Ruiz, "High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple lines. a critical review of current possibilities," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 88, pp. 85–97, oct 2013.
- [47] M. Moldovan, "Atomic Absorption Spectrometry — Flame," in *Encyclopedia of Analytical Science, Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, Elsevier, 2018.
- [48] M. Burylin un A. Pupyshev, "Atomic Absorption Spectrometry – Electrothermal," in *Encyclopedia of Analytical Science, Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, Elsevier, 2018.
- [49] A. R. Kumar un P. Riyazuddin, "Mechanism of volatile hydride formation and their atomization in hydride generation atomic absorption spectrometry," *Analytical Sciences*, vol. 21, no. 12, pp. 1401–1410, 2005.
- [50] A. D'Ulivo, "Atomic Absorption Spectrometry – Vapor Generation," in *Encyclopedia of Analytical Science, Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, Elsevier, 2018.
- [51] K. Leopold, M. Foulkes, un P. Worsfold, "Methods for the determination and speciation of mercury in natural waters - A review," *Analytica Chimica Acta*, vol. 663, no. 2, pp. 127–138, 2010.
- [52] C. E. C. Magalhães, F. J. Krug, A. H. Fostier, un H. Berndt, "Direct determination of mercury in sediments by atomic absorption spectrometry," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 12, no. 10, pp. 1231–1234, 1997.
- [53] H. R. Griem, *Principles of Plasma Spectroscopy*. Cambridge University Press, 1997.
- [54] V. N. Ochkin, *Spectroscopy Of Low Temperature Plasma*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2009.
- [55] G. Revalde, "Spektrālīniju kontūru modelēšana," *Latvijas Universitātes Zinātniskie raksti*, vol. 573, pp. 44–52, 1992. Krieviski.
- [56] G. Revalde, A. Skudra, N. Zorina, un S. Sholupov, "Investigation of Hg resonance 184.9nm line profile in a low-pressure mercury–argon discharge," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 107, no. 1, pp. 164–172, 2007.

- [57] N. Zorina, G. Revalde, un R. Disch, “Deconvolution of the mercury 253.7 nm spectral line shape for the use in absorption spectroscopy,” in *SPIE Proceedings* (J. Spigulis, A. Kruminis, D. Millers, A. Sternberg, I. Muzikante, A. Ozols, un M. Ozolinsh, eds.), SPIE, sep 2008.
- [58] H. Amamou, A. Bois, B. Ferhat, R. Redon, B. Rossetto, un M. Ripert, “Correction of the self-absorption for reversed spectral lines: application to two resonance lines of neutral aluminium,” *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 77, no. 4, pp. 365–372, 2003.
- [59] S. J. Hill, ed., *Inductively coupled plasma spectrometry and its applications*. Blackwell Publishing, 2nd ed., 2006.
- [60] N. Zorina, “Deconvolution of the spectral line profiles for the plasma temperature estimation,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 623, no. 2, pp. 763–765, 2010.
- [61] N. Idris, T. N. Usmawanda, K. Lahna, un M. Ramli, “Temperature estimation using Boltzmann plot method of many calcium emission lines in laser plasma produced on river clamshell sample,” *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1120, p. 012098, 2018.
- [62] T. Hussain, M. A. Gondal, un M. Shamraiz, “Determination of plasma temperature and electron density of iron in iron slag samples using laser induced breakdown spectroscopy,” *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 146, p. 012017, 2016.
- [63] C. O. Laux, T. G. Spence, C. H. Kruger, un R. N. Zare, “Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas,” *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 12, no. 2, pp. 125–138, 2003.
- [64] M. Zinge, Z. Gavare, un E. Gosko, “Spectroscopic studies of Tl containing high frequency electrodeless lamps,” in *Proceedings of SPIE, Eighth International Conference on Advanced Optical Materials and Devices (AOMD-8)* (J. Spigulis, ed.), Vol. 9421, pp. 104–111, International Society for Optics and Photonics, SPIE, 2014.
- [65] C. Engelhard, G. C.-Y. Chan, G. Gamez, W. Buscher, un G. M. Hieftje, “Plasma diagnostic on a low-flow plasma for inductively coupled plasma optical emission spectrometry,” *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 63, no. 6, pp. 619–629, 2008.
- [66] U. Engel, C. Prokisch, E. Voges, G. M. Hieftje, un J. A. C. Broekaert, “Spatially resolved measurements and plasma tomography with respect to the rotational temperatures for a microwave plasma torch,” *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 13, no. 9, pp. 955–961, 1998.
- [67] M. Zinge, Z. Gavare, E. Bogans, A. Skudra, un A. Fridmane, “Electron temperature determination of bismuth containing electrodeless light sources during self-modulation regime,” *Rom. Rep. Phys.*, vol. 71, no. 1 (404), pp. 1–10, 2019.
- [68] A. S. Bazhov un A. V. Zhrebenko, “Multiple-element high-frequency spectral lamps,” *Journal of Applied Spectroscopy*, vol. 24, no. 3, pp. 273–276, 1976.

- [69] M. Baeva un D. Reiter, "Monte Carlo Simulation of Radiation Trapping in Hg–Ar Fluorescent Discharge Lamps," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 23, no. 2, pp. 371–387, 2003.
- [70] P. Jitaru un F. Adams, "Toxicity, sources and biogeochemical cycle of mercury," *Journal de Physique IV (Proceedings)*, vol. 121, pp. 185–193, 2004.
- [71] J. F. Risher, H. E. Murray, un G. R. Prince, "Organic mercury compounds: human exposure and its relevance to public health," *Toxicology and Industrial Health*, vol. 18, no. 3, pp. 109–160, 2002.
- [72] P. R. Erickson un V. S. Lin, "Research highlights: elucidation of biogeochemical factors influencing methylmercury production," *Environmental Science: Processes & Impacts*, vol. 17, no. 10, pp. 1708–1711, 2015.
- [73] C. T. Driscoll, R. P. Mason, H. M. Chan, D. J. Jacob, un N. Pirrone, "Mercury as a global pollutant: Sources, pathways, and effects," *Environmental Science & Technology*, vol. 47, no. 10, pp. 4967–4983, 2013.
- [74] A. Švāgere, "Dzīvsudraba koncentrācijas mērījumi kūdrā un ūdenī," bakalaura darbs, Latvijas Universitāte, 2009.
- [75] Z. Gavare, E. Bogans, A. Svagere, un A. Skudra, "Determination of mercury concentration in the peat using RA-915+ mercury analyzer with RP-91C attachment," in *4th Nordic Conference on Plasma Spectrochemistry, book of abstracts*, p. 92, National Institute of Occupational Health, Norway ; Norwegian Chemical Society ; European Association for Chemical and Molecular Sciences, 2008.
- [76] S. Osterwalder, K. Bishop, C. Alewell, J. Fritsche, H. Laudon, S. Åkerblom, un M. B. Nilsson, "Mercury evasion from a boreal peatland shortens the timeline for recovery from legacy pollution," *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, 2017.
- [77] H. Hu, B. Wang, A. G. Bravo, E. Björn, U. Skyllberg, D. Amouroux, E. Tessier, J. Zopfi, X. Feng, K. Bishop, M. B. Nilsson, un S. Bertilsson, "Shifts in mercury methylation across a peatland chronosequence: From sulfate reduction to methanogenesis and syntrophy," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 387, p. 121967, 2020.
- [78] L. Negrazis, K. A. Kidd, M. Erdozain, E. J. S. Emilson, C. P. J. Mitchell, un M. A. Gray, "Effects of forest management on mercury bioaccumulation and biomagnification along the river continuum," *Environmental Pollution*, vol. 310, p. 119810, 2022.
- [79] K. Eklöf, J. Schelker, R. Sørensen, M. Meili, H. Laudon, C. von Brömssen, un K. Bishop, "Impact of forestry on total and methyl-mercury in surface waters: Distinguishing effects of logging and site preparation," *Environmental Science & Technology*, vol. 48, no. 9, pp. 4690–4698, 2014.
- [80] Z. Kļaviņa, A. Bārdule, K. Eklöf, K. Biteniēks, I. Kļaviņš, un Z. Lībiete, "Carbon, nutrients and methylmercury in water from small catchments affected by various forest management operations," *Forests*, vol. 12, no. 9, p. 1278, 2021.
- [81] K. Kogut, J. Górecki, un P. Burmistrz, "Opportunities for reducing mercury emissions in the cement industry," *Journal of Cleaner Production*, vol. 293, p. 126053, 2021.

- [82] D. van Velzen, H. Langenkamp, un G. Herb, "Review: Mercury in waste incineration," *Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy*, vol. 20, no. 6, pp. 556–568, 2002.
- [83] K. Gębka, J. Beldowski, un M. Beldowska, "The impact of military activities on the concentration of mercury in soils of military training grounds and marine sediments," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 23, no. 22, pp. 23103–23113, 2016.
- [84] D. Čiuldienė, E. Vigricas, O. Belova, M. Aleinikovas, un K. Armolaitis, "The effect of beaver dams on organic carbon, nutrients and methyl mercury distribution in impounded waterbodies," *Wildlife Biology*, vol. 2020, no. 3, pp. 1–8, 2020.
- [85] F. Dang un W.-X. Wang, "Why mercury concentration increases with fish size? biokinetic explanation," *Environmental Pollution*, vol. 163, pp. 192–198, 2012.
- [86] Eiropas parlaments un padome, "Regula 2017/852 par dzīvsudrabu." Tiešsaiste: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX> [Skatīts 16.08.2023.].
- [87] ANO, "Minamatas Konvencija." Tiešsaiste: <https://mercuryconvention.org/en/about>. [Skatīts 16.08.2023.].
- [88] D. Obrist, J. L. Kirk, L. Zhang, E. M. Sunderland, M. Jiskra, un N. E. Selin, "A review of global environmental mercury processes in response to human and natural perturbations: Changes of emissions, climate, and land use," *Ambio*, vol. 47, no. 2, pp. 116–140, 2018.
- [89] D. Custódio, K. A. Pfaffhuber, T. G. Spain, F. F. Pankratov, I. Strigunova, K. Molepo, H. Skov, J. Bieser, un R. Ebinghaus, "Odds and ends of atmospheric mercury in Europe and over the North Atlantic Ocean: temporal trends of 25 years of measurements," *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 22, no. 6, pp. 3827–3840, 2022.
- [90] Ministru kabinets, "Ministru kabineta noteikumi Nr.1290 Noteikumi par gaisa kvalitāti." Tiešsaiste: <https://likumi.lv/ta/id/200712-noteikumi-par-gaisa-kvalitati>. [Skatīts 16.08.2023.].
- [91] Ministru kabinets, "Ministru kabineta noteikumi Nr.118 Noteikumi par virszemes un pazemes ūdeņu kvalitāti." Tiešsaiste: <https://likumi.lv/ta/id/60829-noteikumi-par-virszemes-un-pazemes-udenu-kvalitati>. [Skatīts 16.08.2023.].
- [92] IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, *Arsenic, Metals, Fibres and Dusts. (IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, No. 100C.)*, ch. Arsenic and arsenic compounds. Lyon (FR): International Agency for Research on Cancer, 2012.
- [93] L. Rajakovic, Z. Todorovic, V. Rajakovic-Ognjanovic, un A. Onjia, "Analytical methods for arsenic speciation analysis," *Journal of the Serbian Chemical Society*, vol. 78, no. 10, pp. 1461–1479, 2013.
- [94] R. Mukhopadhyay, B. P. Rosen, L. T. Phung, un S. Silver, "Microbial arsenic: from geocycles to genes and enzymes," *FEMS Microbiology Reviews*, vol. 26, no. 3, pp. 311–325, 2002.
- [95] E. O. Uthus, "Evidence for arsenic essentiality," *Environmental Geochemistry and Health*, vol. 14, no. 2, pp. 55–58, 1992.

- [96] S. Singh, J. Karwadiya, S. Srivastava, P. K. Patra, un V. P. Venugopalan, "Potential of indigenous plant species for phytoremediation of arsenic contaminated water and soil," *Ecological Engineering*, vol. 175, p. 106476, 2022.
- [97] World Health Organization, "Arsenic, Fact sheet." Tiešsaiste <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/arsenic>. [Skatīts 16.08.2023.].
- [98] M. Shahid, C. Dumat, N. K. Niazi, S. Khalid, un Natasha, "Global scale arsenic pollution : increase the scientific knowledge to reduce human exposure," *VertigO*, vol. 31 (Special Issue), 2018. Special issue.
- [99] M. E. Vahter, "Interactions between arsenic-induced toxicity and nutrition in early life," *The Journal of Nutrition*, vol. 137, no. 12, pp. 2798–2804, 2007.
- [100] N. Kallithrakas-Kontos un S. Foteinis, "Recent Advances in the Analysis of Mercury in Water - Review," *Current Analytical Chemistry*, vol. 12, no. 1, pp. 22–36, 2015.
- [101] R. K. Soodan, Y. B. Pakade, A. Nagpal, un J. K. Katnoria, "Analytical techniques for estimation of heavy metals in soil ecosystem: A tabulated review," *Talanta*, vol. 125, pp. 405–410, 2014.
- [102] M. Jin, H. Yuan, B. Liu, J. Peng, L. Xu, un D. Yang, "Review of the distribution and detection methods of heavy metals in the environment," *Analytical Methods*, vol. 12, no. 48, pp. 5747–5766, 2020.
- [103] A. Bhat, T. O. Hara, F. Tian, un B. Singh, "Review of analytical techniques for arsenic detection and determination in drinking water," *Environmental Science: Advances*, vol. 2, no. 2, pp. 171–195, 2023.
- [104] W. S. Gleason un R. Pertel, "High stability electrodeless discharge lamps," *Review of Scientific Instruments*, vol. 42, no. 11, pp. 1638–1643, 1971.
- [105] A. Kramida, R. Yu., J. Reader, un NIST ASD Team, "NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.10)." Tiešsaistē: <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>, 2022. [Skatīts 16.08.2023.].
- [106] A. Skudra, S. Sholupov, N. Zorina, E. Bogans, Z. Gavare, A. Abola, un M. Zinge, "Development of instrument for measurements of mercury utilizing 185 nm resonance line," in *Global Mercury Observation System, Final Meeting, Book of abstracts*, 2015.
- [107] Lumex Instruments, "interneta vietne." Tiešsaiste: <https://www.lumexinstruments.com/>. [Skatīts 16.08.2023.].
- [108] *RA-915M Mercury Analyzer, operation manual*.
- [109] J. Creswell, V. Engel, A. Carter, un C. Davies, "2012 Brook Rand Labs Interlaboratory Comparison Study for Total Mercury and Methylmercury (Intercomp 2012)," tech. report, Brook Rand Labs, 2012.
- [110] S. Kahle un P. H. Becker, "Bird blood as bioindicator for mercury in the environment," *Chemosphere*, vol. 39, no. 14, pp. 2451–2457, 1999.



- [111] K. Kucharska, Ł. J. Binkowski, un K. Dudzik, "Spatial and temporal trends in mercury levels in the down of black stork chicks in central Europe," *Environmental Pollution*, vol. 274, p. 116571, 2021.
- [112] A. Aliakbari, M. Savabieasfahani, un S. M. Ghasempouri, "Mercury in egg and eggshell of Whiskered Tern (*Chlidonias hybrida*) from Anzali Wetlands of the Caspian Sea, Iran," *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 86, no. 2, pp. 175–179, 2010.
- [113] R. A. Kennamer, J. R. Stout, B. P. Jackson, S. V. Colwell, I. L. Brisbin, un J. Burger, "Mercury patterns in wood duck eggs from a contaminated reservoir in South Carolina, USA," *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 24, no. 7, p. 1793, 2005.
- [114] S. H. Peterson, J. T. Ackerman, C. A. Eagles-Smith, C. A. Hartman, un M. P. Herzog, "A critical evaluation of the utility of eggshells for estimating mercury concentrations in avian eggs," *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 36, no. 9, pp. 2417–2427, 2017.
- [115] R. L. Brasso, S. Abel, un M. J. Polito, "Pattern of mercury allocation into egg components is independent of dietary exposure in Gentoo penguins," *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 62, no. 3, pp. 494–501, 2011.
- [116] D. C. Evers, N. M. Burgess, L. Champoux, B. Hoskins, A. Major, W. M. Goodale, R. J. Taylor, R. Poppenga, un T. Daigle, "Patterns and interpretation of mercury exposure in freshwater avian communities in northeastern North America," *Ecotoxicology*, vol. 14, no. 1-2, pp. 193–221, 2005.
- [117] D. Evers, K. Taylor, A. Major, R. Taylor, R. Poppenga, un A. Scheuhammer, "Common loon eggs as indicators of methylmercury availability in North America," *Ecotoxicology*, vol. 12, no. 1/4, pp. 69–81, 2003.
- [118] A. Skudra, Z. Gavare, E. Bogans, A. Svagere, un N. Denisova, "Spectroscopic diagnostics of mercury-containing capillary light sources for AAS," in *Abstracts of 11th International Conference on Mercury as a Global Pollutant*, 2013.
- [119] Z. Briķe, "Piesārņojuma ar dzīvsudrabu novērtējums melnajos stārķos (*Ciconia nigra*) Latvijā," maģistra darbs, Latvijas Universitāte, 2022.
- [120] J. T. Ackerman, C. A. Eagles-Smith, M. P. Herzog, J. L. Yee, un C. A. Hartman, "Egg-laying sequence influences egg mercury concentrations and egg size in three bird species: Implications for contaminant monitoring programs," *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 35, no. 6, pp. 1458–1469, 2016.
- [121] R. G. Board un R. Fuller, eds., *Microbiology of the avian egg*. London, UK: Chapman & Hall, 1994.
- [122] P. Cresson, M. Travers-Trolet, M. Rouquette, C.-A. Timmerman, C. Giraldo, S. Lefebvre, un B. Ernande, "Underestimation of chemical contamination in marine fish muscle tissue can be reduced by considering variable wet:dry weight ratios," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 123, no. 1-2, pp. 279–285, 2017.
- [123] I. M. Campbell, *Energy and the atmosphere: A Physical–chemical approach*. Wiley, 2nd ed., 1986.

- [124] Ohio LumexCo. Inc., Twinsburg, OH, *PYRO-915+ attachment for mercury analyzer RA-915+, operation manual*, 2013.

## Apzīmējumu saraksts

*Darbā biežāk lietotie saīsinājumi:*

AAS – atomu absorbcijas spektrometrija, arī spektrometrs

ABL – augstfrekvences bezelektrodu lampa

DKL – dobjā katoda lampa

UV – ultraviolets

*Formulās biežāk sastopamie apzīmējumi un fizikas konstantes:*

$I$  – gaismas intensitāte, arī intensitātes sadalījums

$I_0$  – sākotnējā gaismas intensitāte, arī intensitāte spektrālīnijas centrā

$I_\nu$  – cauri izgājušās gaismas intensitāte

$I_{max}$  – spektrālīnijas maksimālā intensitāte

$\nu, \nu_0$  – frekvence, centrālā frekvence

$\lambda, \lambda_0$  – viļņa garums, centrālais viļņa garums

$K, K_\nu$  – absorbcijas koeficients

$x$  – lineārais izmērs, ķīvetes garums

$A$  – absorbcijas spēja

$C$  – koncentrācija

$S$  – metodes jutība

$s$  – standartnovirze

$i$  – ierosināts stāvoklis

$k$  – pamatstāvoklis

$E_i, E_k$  – enerģijas līmeņi

$A_{ik}, B_{ik}, B_{ki}$  – Einšteina koeficienti attiecīgi starojuma spontānai un inducētai emisijai un absorbcijai

$N, N_\nu, N_i, N_k$  – atomu koncentrācija attiecīgos apstākļos

$g_i, g_k$  – statistiskie svāri

$J$  – leņķiskā momenta kvantu skaitlis

$\tau$  – stāvokļa dzīves laiks

$\Delta\nu, \Delta\lambda$  – spektrālīnijas pusplatums

$T$  – temperatūra

$m$  – masa

$M$  – molmasa

$A, Me$  – gāzes un metāla neierosināti atomi

$A^*, Me^*$  – ierosināti gāzes un metāla atomi

$Me^+$  – jonizēts metāla atoms

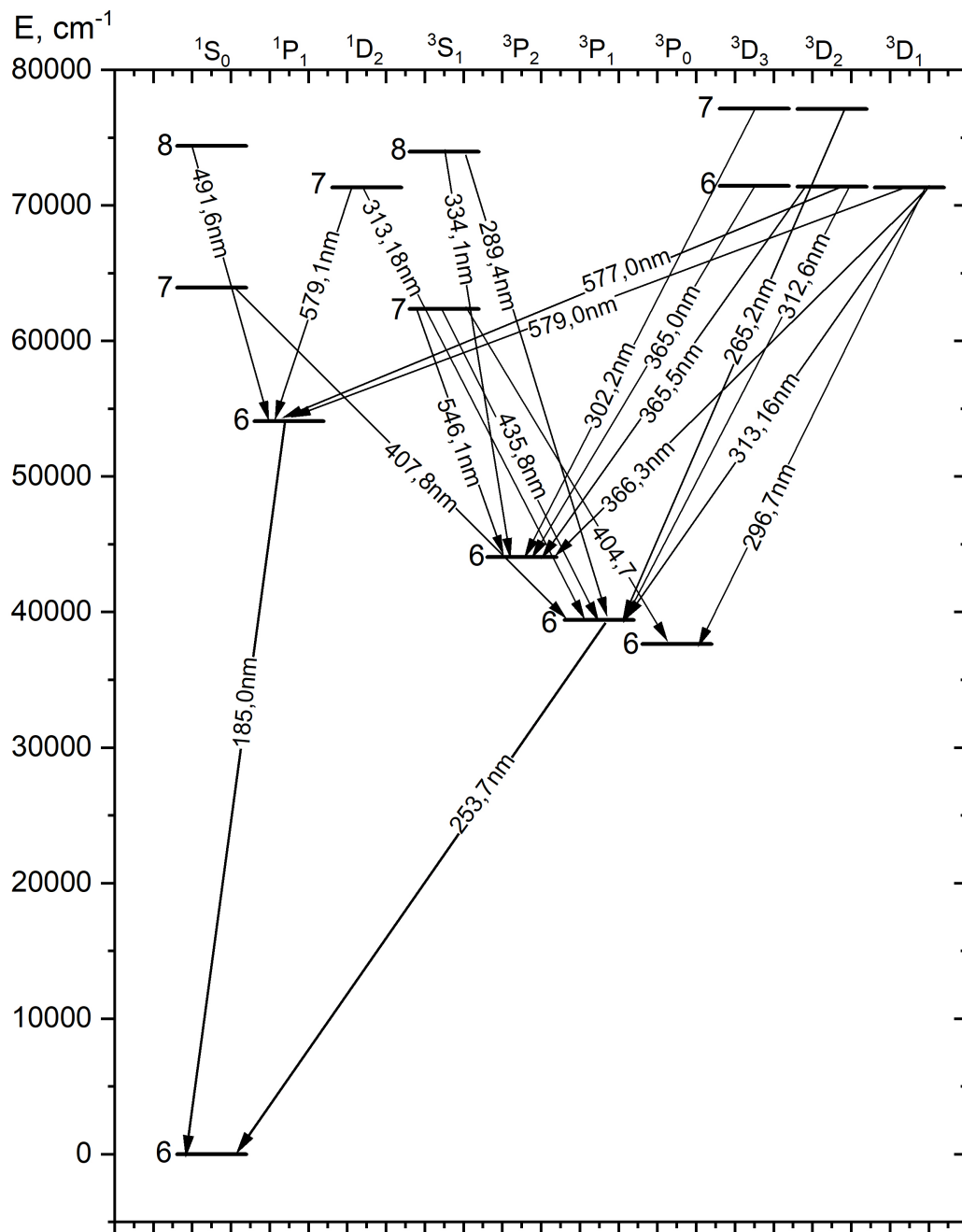
$c = 3 \cdot 10^8 m \cdot s^{-1}$  – gaismas ātrums vakuumā

$h = 6,62 \cdot 10^{-34} J \cdot s$  – Planka konstante

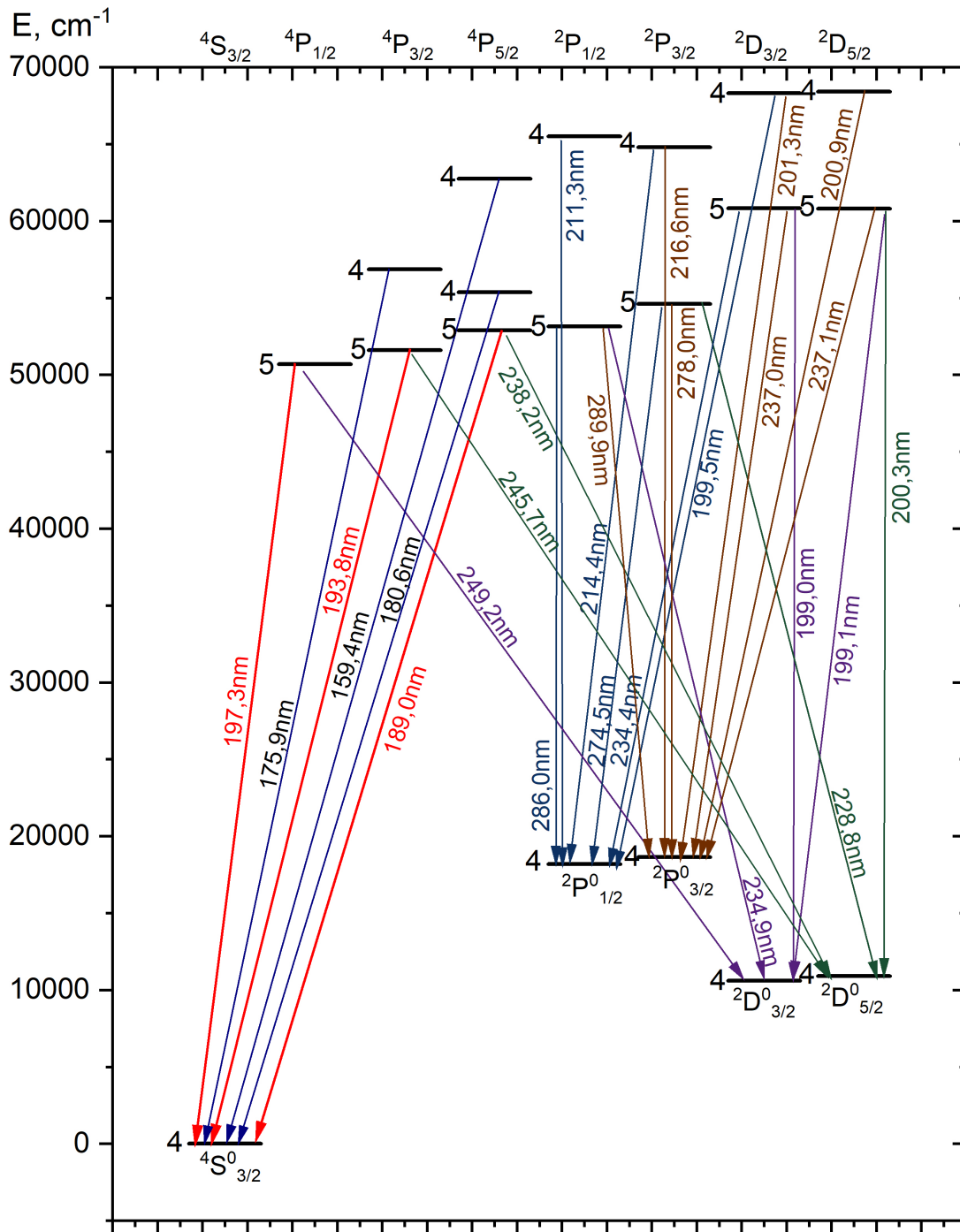
$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}$  – Bolcmaņa konstante

# **Pielikumi**

# 1. pielikums – Līmeņshēmas

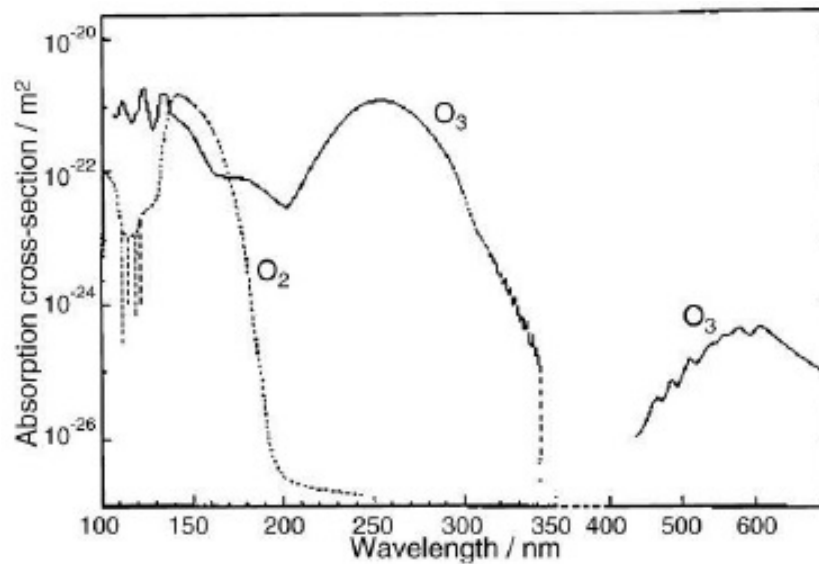


Pl.1. att. Dzīvsudraba līmeņshēma, pēc NIST datiem [105].

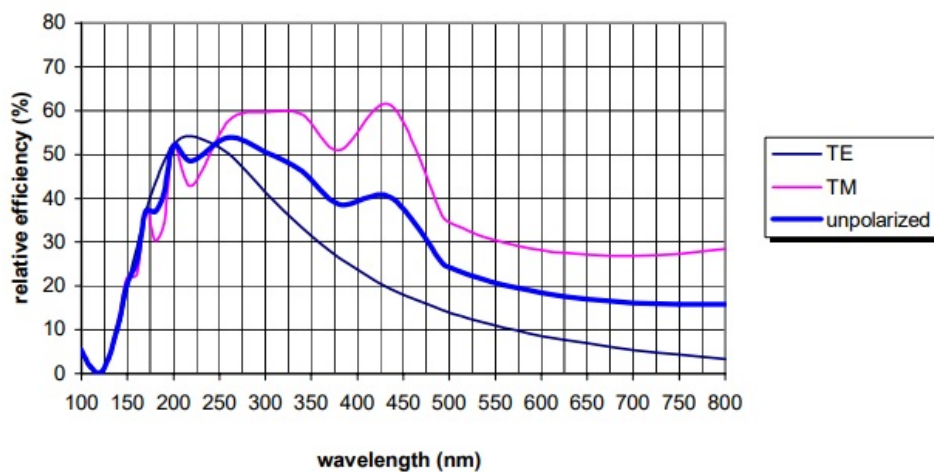


Pl.2. att. Arsēna UV spektrālīniju līmeņshēma, pēc NIST datiem [105].

## 2. pielikums – Jūtības/absorbcijas līknes

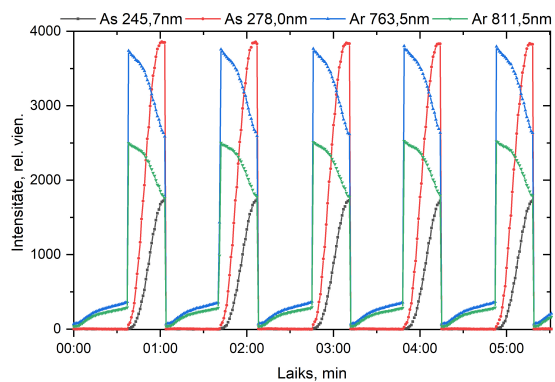


P2.1. att. Skābekļa un ozona absorbcijas joslas spektra diapazonam ar viļņa garumu no 100 līdz 600 nm [123].



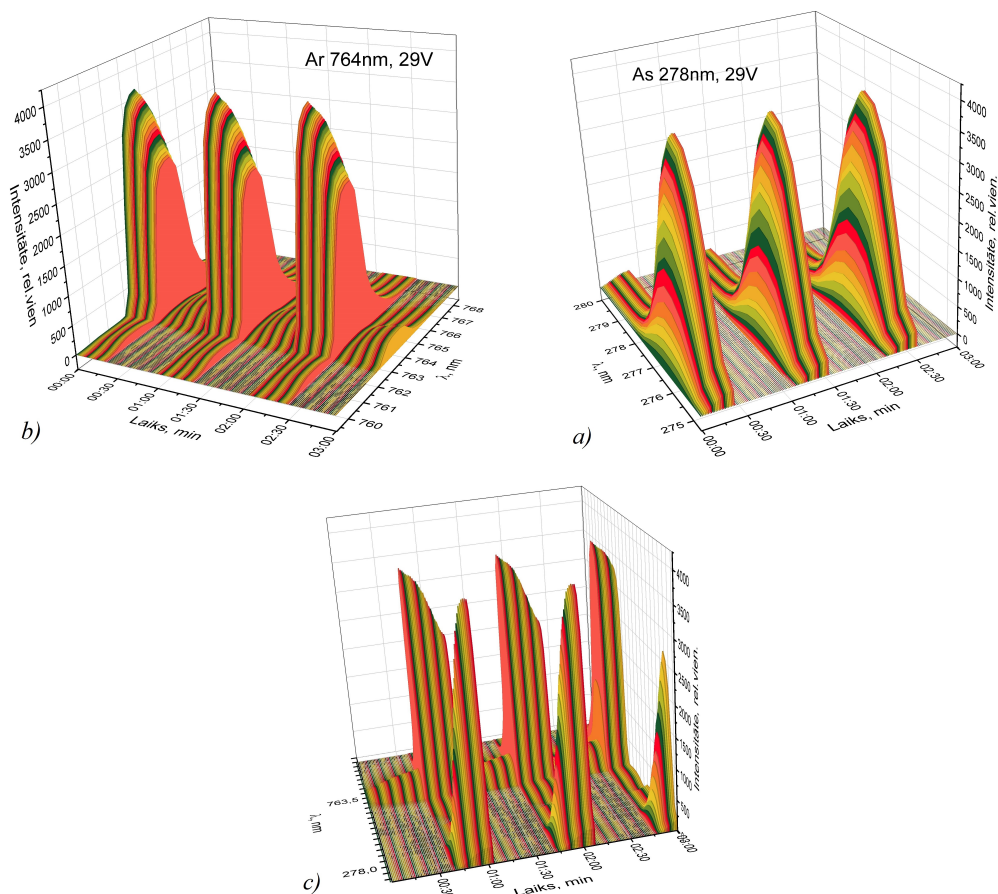
P2.2. att. Spektrometra Jobin Yvon teorētiskā jutības līkne

### 3. pielikums – Pašmodulācijas grafiki



P3.1. att. Pašmodulācija Ar 763,5 nm un 811,5 nm un As 245,7 nm un 278,0 nm spektrālīnijām.



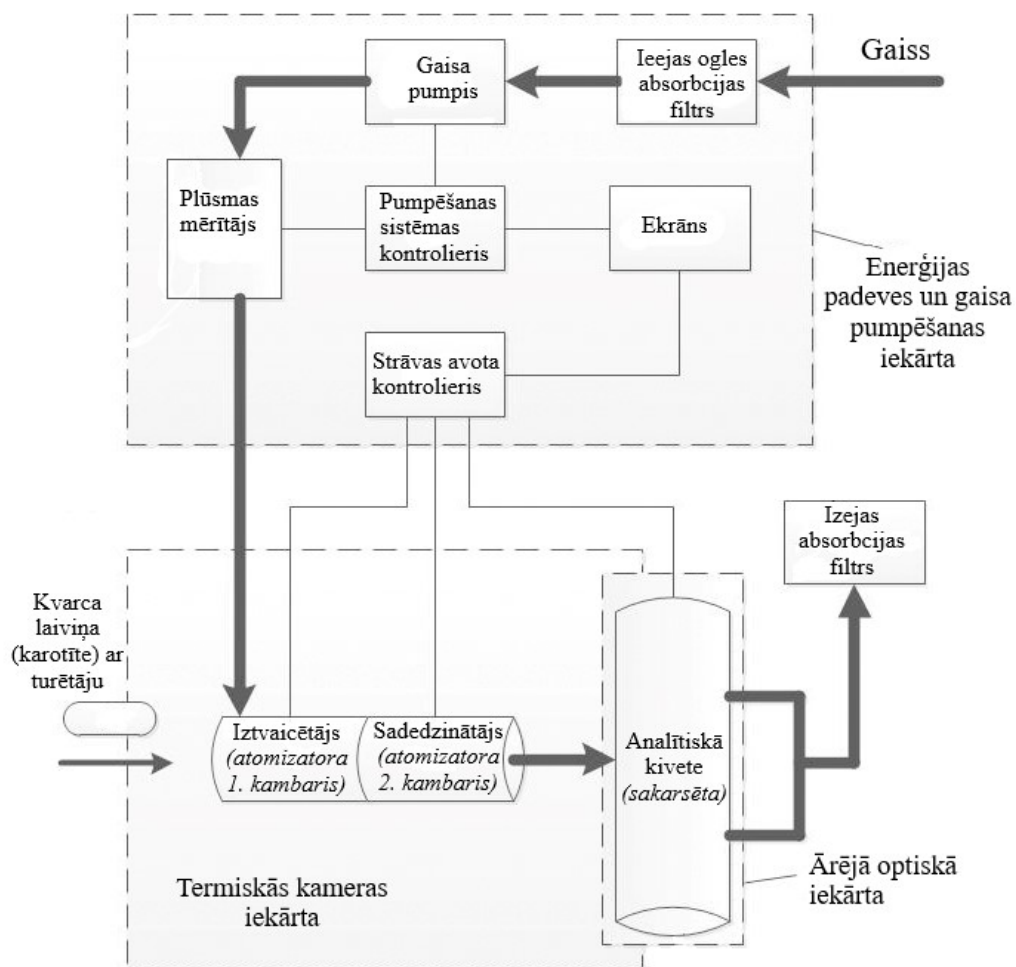


*P3.2. att.* As un Ar spektrālīniju intensitātes izmaiņas pašmodulācijas režīma laikā – 3-dimensionāls attēlojums: a) Ar 763,5 nm spektrālīnijas kontūram, b) As 278,0 nm spektrālīnijas kontūram, c) As un Ar spektrālīniju kontūru salīdzinājums. Redzams kā laikā mainās gan spektrālīniju intensitāte, gan profili. Novērojama As izlādes pakāpeniska iedegšanās un strauja abu spektrālīniju intensitātes samazināšanās. Krāsai ir vizuāla nozīme attēla labākai uztveršanai

## 4. pielikums – Palīgierīces PYRO-915+ shēma

Palīgierīce (P4.1. attēlā) sastāv no trīs daļām:

1. enerģijas padevei un gaisa plūsmas pumpēšanai un regulācijai, šī iekārtas daļa satur arī vadības paneli temperatūras režīma izvēlei;
2. termokameras, kurā notiek paraugu atomizācija;
3. ārējās optiskās iekārtas, kas pievienota analizatoram RA-915M un kurā notiek absorbcijas mērījumi.



P4.1. att. Palīgierīces PYRO-915+ shēma (attēls adaptēts no [124]).

# **Publikācijas**

## DATA CORRELATION OF MERCURY IN EGGSHELLS AND EGGSHELL MEMBRANES OF WILD BIRDS

Anda Abola<sup>1</sup>, Antonija Rimsa<sup>2</sup>, Maris Strazds<sup>2</sup>, Rita Veilande<sup>1</sup>, Gita Revalde<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Institute of Atomic Physics and Spectroscopy, Latvia;

<sup>2</sup>Institute of Biology, University of Latvia, Latvia;

<sup>3</sup>Riga Technical University, Latvia

anda.abola@lu.lv, antonija.rimsa@lu.lv, mstrazds@latnet.lv, rita.veilande@lu.lv, gita.revalde@rtu.lv

**Abstract.** Wild birds are common study subjects as agents of mercury pollution, in particular predominantly fish-eating birds that are at risk for high mercury intake. The Black Stork is one such species in Latvia. Its conservation status is very unfavourable; by the IUCN criteria, it is considered to be critically endangered. Our data encompasses several species of wild birds; however, the bulk of data consists of black stork eggshells. If the target species is endangered, it is highly desirable to reduce the impact caused by the data collection itself. The collection of eggshell remains under nests is one such non-invasive method. Black storks often drop hatched eggshells and the remains of eggs out of their nests. The downside of this method is the fact that one cannot choose a preferable type of artefact to be collected, only what is there. Eggshell remains under nests vary greatly both in size and condition from almost complete eggs to tiny scratches of eggshell. We used an atomic absorption spectrometer with Zeeman correction LUMEX RA-915M paired with its attachment for pyrolytic analysis PYRO-915+ to detect total mercury concentration in our samples. Pyrolytic combustion enables direct measurements without special pre-treatment steps, minimizing sample contamination risk and offering nearly immediate results. To assess our data, we did a statistical analysis using R version 4.2.1. We have previously observed that eggshell membranes contain higher levels of mercury than eggshells themselves. Here we check whether the amount of mercury found in various types of artefacts correlates, using 320 pairs of data for black storks for which both separate measurements were possible. Our data show that the correlation between the two is significant. In addition, we discuss the correlation between eggshells with attached membranes and membranes themselves, as well as between eggshells and eggshells with attached membranes.

**Keywords:** mercury, black storks, wild birds, eggshells, membranes.

### Introduction

Mercury is one of the most toxic elements in the environment. Methylmercury, which is produced during methylation processes in aquatic environments, is one of its most dangerous organic forms. After entering the food chain through tiny organisms, methylmercury starts to bioaccumulate and biomagnify. Because of these processes, even low to moderate mercury concentrations can rapidly reach toxic levels, thus endangering both living organisms and the environment [1].

Because wild birds are top predators in many terrestrial and aquatic environments, and their reproductive systems are highly sensitive to mercury toxicity, they are commonly studied as agents of mercury environmental pollution [2]. A significant role in this process is played by fish, where biomagnification of methylmercury occurs at a high rate [1]. Consequently, these are predominantly fish-eating birds that are at risk for high mercury intake [3].

The Black Stork (*Ciconia nigra*) is one such species in Latvia. Their diet mainly consists of small and average-sized freshwater fish, foraged in streams, fish ponds and similar shallow aquatic environments [4]. The conservation status of the black stork varies across countries in Europe, it is least favourable in the Northern European part of its range (Latvia, Estonia). In Latvia according to the latest assessment it is considered to be critically endangered [5]. The size of the breeding population in Latvia over the last 20 years has decreased more than twice.

Numerous studies have reported results for mercury in the egg parts of various bird species (e.g. [6-10]). Studies of whole eggs have shown that most of the mercury is located in the albumen and yolk and only a small amount is found in shells [9-11]. At the same time, it was concluded, that egg albumen has a strong correlation with shells [6; 9] and membranes [10].

We found only a few previous studies by other authors of mercury concentration measurements in the membranes and eggshells of bird eggs [6; 10]. Brasso et al. in their work [10] indicate, that in terms of mercury assessment, the use of egg albumen is preferable. At the same time, they and Kennamer et al. [9] discuss the advantages of eggshells, such as ease of sample collection, transport and storage, sample availability and less impact on bird populations.

Reducing the impact of data collecting itself is especially desired if the target species is endangered. One such non-invasive technique is gathering of eggshell remnants from beneath nests. Black storks often drop hatched eggshells and the remains of eggs out of their nests [7], meaning they can be collected without climbing to the nests. In addition to reduced interference with the birds themselves, eggshells do not require specific storage conditions. In fact, they can be easily stored for long periods [12], and the use of viable eggs for research purposes is avoided.

The drawback of this approach is that one can only collect what is there, without being able to select a preferred sort of artefact. Eggshell remnants found under nests vary greatly in size and condition, ranging from nearly intact eggs to tiny scratches. Even more – for some eggs, there are only scraps of eggshell available, while for others we can find larger pieces of membrane, but no eggshells. This means that using as many samples as feasible is crucial to increase the spatial coverage of the items gathered and, consequently, to raise the representativeness of data for each given year.

Due to the limited availability of eggshell remains, our interest is to investigate the possible correlations between eggshells and eggshell membranes.

### Materials and methods

For this study, we used wild bird eggshells that were collected from 2003 to 2022 in all regions of Latvia. We analysed a total of 397 eggshells, 401 membranes and 209 mixed samples (where the membrane was not separable from the shell). Our data encompass several species of wild birds, namely, the White Stork (*Ciconia ciconia*), the European Roller (*Coracias garrulus*), the Grey Heron (*Ardea cinerea*), the Osprey (*Pandion haliaetus*), the White-tailed Eagle (*Haliaeetus albicilla*), the Eagle Owl (*Bubo bubo*), the Lesser Spotted Eagle (*Clanga pomarina*), the Eurasian Woodcock (*Scolopax rusticola*), the Northern Pintail (*Anas acuta*), the Western Capercaillie (*Tetrao urogallus*), the Western Marsh Harrier (*Circus aeruginosus*), the Goshawk (*Accipiter gentilis*), and the Common Buzzard (*Buteo buteo*), however, the bulk of the data consists of black stork eggshells. The use of artefacts of several wild bird species allows us to compare the results between different species.

We labelled all gathered eggshell samples with their respective nest numbers and date of collection and added a description of shell characteristics, including possible hatching status (hatched, unhatched, unknown). We have previously observed that the hatching status may influence how easily membranes can be separated from eggshells [7]. We air-dried eggshells and, if necessary, cleaned them with a soft brush to remove debris.

To prepare samples for measurements, we separated the inner membrane from the eggshell. Sometimes it was impossible, so we measured mixed samples of both eggshell and inner membrane. Immediately before measurements we homogenized our samples using a mortar and pestle.

We did total mercury measurements using an atomic absorption spectrometer with Zeeman background correction LUMEX RA-915M paired with its attachment for pyrolytic analysis PYRO-915+. Pyrolytic combustion enables direct measurements without special pre-treatment steps, minimizing sample contamination risk and offering nearly immediate results. For our sample type, the threshold of detection was approximately  $2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ .

The measurement procedure was carried out as follows: first, we recorded the weight of a sample, then we placed the sample inside the atomizer PYRO-915+, where it was thermally decomposed. Afterwards, we measured the absorption of the mercury 254 nm resonance radiation and calculated the mercury concentration in the sample.

The average mass of our samples was 50-100 mg dry weight (d.w.) for eggshells and 20-30 mg d.w. for inner membranes, as they are a lot less dense than eggshells. We measured each sample 5 times on average, and then calculated the standard deviation to better assess the average value. For calibration and periodical testing we used a certified reference material of mussel tissue – ERM-278k (by the European Commission Joint Research Centre).

We conducted statistical data analysis to look at the relationships between mercury concentrations in different sample compositions: eggshell, membrane, and mixed. All statistical data analyses were done using R version 4.2.1 [13].

## Results and discussion

The main problem in using eggshells as biomonitoring artefacts mentioned in [6] and [10] is the low mercury concentrations in eggshells as opposed to egg content. This requires the use of analytical instruments with sufficiently low detection limits. All of our samples had mercury concentrations above the detection limit of  $2 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  of our device.

For this work, we pooled together all measured data for the black stork and evaluated the distribution and mean values for three sample groups – eggshells, membranes and mixed samples (Fig.1). The eggshells had the lowest concentrations, with the average value of  $16 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  and 95% of samples within the range of 3 to  $52 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ . For mixed samples, it was difficult to evaluate the contribution of each of the parts, but the concentrations were higher than those of eggshells. Membranes contain more mercury, and the mean value for our samples was  $202 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , with most samples being in the range of 43 to  $815 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ . There were also several very high Hg values – over  $1000 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Possible sources of mercury contamination in Latvia include anthropogenic activities, such as peat mining, forestry, cement manufacture, illegal dumps, garbage incineration, and military artefacts. In addition, beaver ponds are among the potential natural sources of mercury. Because black storks are migratory birds, mercury may have also been “imported” from other countries [7].

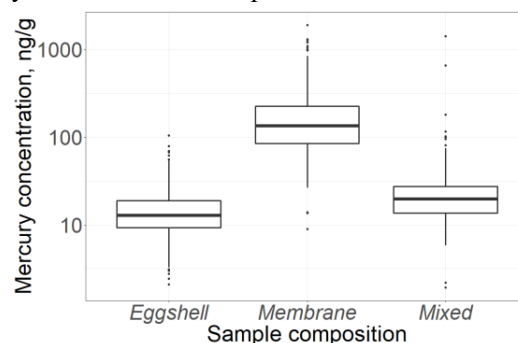


Fig. 1. **Mercury concentration in three sample types of black storks:**  
No of samples: eggshells (358), membranes (361), mixed samples (179)

We have previously observed that the total mercury concentration in black stork eggshell membranes is approximately 9 times higher than in shells, using a smaller group of samples [7]. Here, using data from more than 300 sample pairs, we have found that the ratio of mercury in membranes and eggshells is closer to 11:1 respectively, with variations between 4:1 and 30:1. The average value is close to the one for American avocets reported in [6] (13.2:1).

We separated our data on mercury in membranes and in eggshells by the species of wild birds. The largest group, as previously mentioned was for black storks – 361 and 358 samples, respectively. For all the rest of the species, we had from one to ten samples in each group. Preliminary results show that mercury concentrations in other birds' eggshells are similar to or lower than for black storks. More data is needed to analyse the mercury concentration in relation to bird species.

For the correlation assessment, we selected 320 sample pairs of black stork artefacts for whom we had results for both membranes and eggshells. All Hg concentration values were natural log-transformed before statistical analyses in order to meet the assumptions of normality and homogenous variance for linear regression analysis where possible.

Since our data are non-parametric, we decided to use Spearman's correlation analysis instead of Pearson's to look at the correlation between egg membrane mercury concentration and eggshell mercury concentration for black stork samples. Spearman's correlation analysis on 320 samples showed a statistically significant positive correlation between membrane mercury concentration and eggshell mercury concentration in a sample ( $\rho = 0.59$ ;  $S(320) = 2258875$ ;  $p\text{-value} < 2.2e^{-16}$ ), as shown in Fig. 2. In this case, the value of  $\rho$  is positive and greater than 0.5, indicating a moderately strong positive correlation between the two variables.

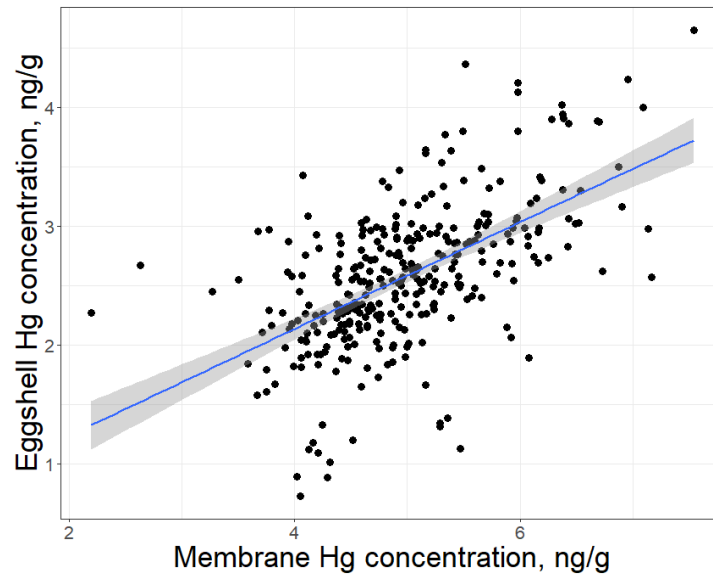


Fig. 2. Correlation between Hg concentration in membranes and eggshells

In our collection of eggshells, we had 33 sample pairs obtained from various other wild birds, for whom we had results for both membranes and eggshells. These data points were parametric and linear, so we conducted a Pearson's correlation analysis ( $\rho = 0.66$  (95% CI 0.40 to 0.82);  $t(31) = 4.84$ ;  $p$ -value  $< 0.001$ ). The correlation coefficient of 0.66 indicates a moderate positive linear relationship between the two variables, meaning that as the membrane Hg concentration value increases, the eggshell Hg concentration also increases. We have relatively little data on other wild birds that are not black storks at the moment, so sample collection must continue.

We also had 23 black stork samples available, in which the mercury concentrations were measured in all three composition groups: eggshells, membranes, and mixed. We decided to analyse these 23 samples to see whether mercury concentration in mixed composition samples correlates in any way with that of eggshells or membranes.

Firstly, we conducted the Pearson's correlation analysis ( $\rho = 0.77$  (95% CI 0.52 to 0.89);  $t(21) = 5.454$ ;  $p$ -value  $< 0.001$ ) to look at the relationship between membrane mercury concentration and mixed mercury concentration, as shown in Fig. 3A.

The results of the correlation analysis indicate that there is a statistically significant strong positive linear relationship between mixed mercury concentration and that of the membrane. The correlation coefficient is 0.77, which suggests that as one variable increases, the other variable also tends to increase.

Additionally, we conducted a linear regression analysis to investigate the relationship between membrane Hg concentration and mixed Hg concentration. The results showed a significant positive relationship between the two variables ( $\beta = 0.7278$ ,  $SE = 0.1334$ ,  $t(21) = 5.454$ ,  $p < 0.01$ ), indicating that for a one-unit increase in log-transformed mixed Hg concentration, we expect to see a 0.7278 increase in log-transformed membrane Hg concentration, holding all other variables constant. The overall model was significant ( $F(1,21) = 29.75$ ,  $p < 0.01$ ), and the model accounted for 58.62% of the variance in the log-transformed membrane Hg concentration (adjusted  $R$ -squared = 0.5665).

In conclusion, our results suggest that the mixed sample Hg concentration is an important predictor of membrane Hg concentration and that the model provides a good fit for the data. Here is our calculated linear model:  $\log(\text{membrane Hg}) = 2.6089 + 0.7278 * \log(\text{mixed Hg})$ .

Furthermore, we tested the relationship between eggshell Hg concentration and mixed Hg concentration, using the Pearson's correlation analysis ( $\rho = 0.16$  (95% CI -0.27 to 0.54);  $t(21) = 0.767$ ;  $p$ -value = 0.4515), as shown in Fig. 3B. The results suggest that there is not a statistically significant correlation between mixed Hg concentration and eggshell Hg concentration. The weak positive correlation coefficient of 0.1651243 suggests that as one variable increases, the other variable tends to increase slightly, but the confidence interval suggests that we cannot be confident that the true correlation coefficient is significantly different from 0.

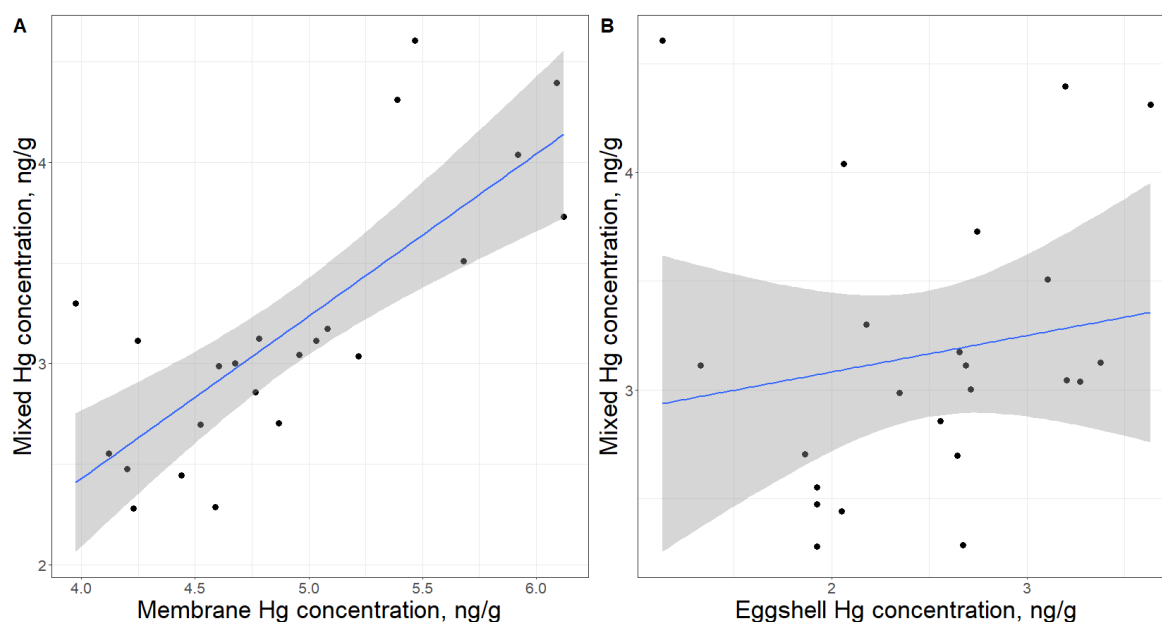


Fig. 3. Correlation between Hg concentration in membranes and mixed samples (A) and between Hg concentration in eggshells and mixed samples (B)

### Conclusions

Several hundred eggshell samples of various wild birds occurring in Latvia were measured. The average mercury concentration value for eggshells was  $16 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  and for membranes –  $202 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ . The average ratio of mercury in membranes versus shells was 11:1.

The correlation between mercury concentration in eggshells and membranes of black storks has been assessed. Our results show that the correlation is positively moderately strong. In comparing eggshells and membranes to mixed samples, it was found that mixed samples can be used to predict the concentration in membranes. No correlation between mixed samples and eggshells was found.

Preliminary results from other birds separately from the data of black storks were also analysed. The mercury concentrations were similar or lower than those of black storks. The correlation of membranes versus eggshells indicated a positive linear relationship. More data are needed for further analysis.

### Acknowledgements

The research was supported by the Latvia Council of Science Project No. lzp-2020/1-0005 and ESF project “Strengthening of the capacity of doctoral studies at the University of Latvia within the framework of the new doctoral model” identification No. 8.2.2.0/20/I/006. We collected all eggshells with respective permits issued by the Nature Conservation Board of Latvia (Dabas Aizsardzības pārvalde). The camera traps used to obtain black stork phenology and other data mentioned in this paper, from 2016 to the present, were provided through the University of Latvia project “Development of the science infrastructure of the national research centre for forest and water resources.”

### Author contributions

All authors have contributed equally. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

### References

- [1] Harding G., Dalziel J., Vass P. Bioaccumulation of methylmercury within the marine food web of the outer Bay of Fundy, Gulf of Maine. *PLoS ONE*, vol. 13(7), 2018, e0197220.
- [2] Ackerman J.T. et al. Avian mercury exposure and toxicological risk across western North America: A synthesis. *The Science of the Total Environment*, vol. 568, 2016, pp. 749-769.



- [3] Evers D. The Effects of Methylmercury on Wildlife: A Comprehensive Review and Approach for Interpretation. The Encyclopedia of the Anthropocene, D. A. DellaSala and M. I. Goldstein, Eds. Oxford: Elsevier, 2018, vol. 5, pp. 181-194.
- [4] Janssen, G., Hormann, M., Rohde C. Black Stork (Der Schwarzstorch). First edition. Hohenwarsleben: Westarp Wissenschaften, 2004. 416 p. (In German)
- [5] Ķerus V, Dekants A, Auniņš A, Mārdega I. Latvian Breeding Bird Atlases 1980-2017 (Latvijas ligzdojošo putnu atlanti 1980–2017). Rīga: Latvijas Ornitoloģijas biedrība, 2021. 511 p. (In Latvian and English)
- [6] Peterson S.H., Ackerman J.T., Eagles-Smith C.A., Hartman C.A., Herzog M.P. A critical evaluation of the utility of eggshells for estimating mercury concentration in avian eggs. Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 36(9), 2017, pp. 2417-2427.
- [7] Abola A., Strazds M., Veilande R., Gavare Z. Assessing Mercury Pollution Using Black Stork Eggshells. Proceedings of the 13th International Scientific and Practical Conference “Environment. Technologies. Resources.” June 17-18, 2021, Rezekne, Latvia, pp.12-16.
- [8] Abola A. et al. Determination of Hg in Biological Samples of Black Storks by Zeeman Atomic Absorption Spectrometry. In Imaging and Applied Optics Congress 2022 (3D, AOA, COSI, ISA, pcAOP), Technical Digest Series (Optica Publishing Group) July 11-15, Vancouver, Canada, 2022, paper JW2A.20.
- [9] Kennamer R.A., Stout J.R., Jackson B.P., Colwell S.V., Brisbin I.L. Jr, Burger J. Mercury patterns in wood duck eggs from a contaminated reservoir in South Carolina, USA. Environmental Toxicology & Chemistry, vol.24(7), 2005, pp.1793-800.
- [10] Brasso R.L., Abel S., Polito M.J. Pattern of Mercury Allocation into Egg Components is Independent of Dietary Exposure in Gentoo Penguins. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, vol. 62, 2012, pp. 494-501.
- [11] Aliakbari A., Savabieasfahani M., Ghasempouri S.M. Mercury in egg and eggshell of Whiskered Tern (*Chlidonias hybrida*) from Anzali wetlands of the Caspian Sea, Iran. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, vol. 86(2), 2011, pp.175-179.
- [12] Xu L.-Q. et al. A 700-year record of mercury in avian eggshells of Guangjin Island, South China Sea. Environmental Pollution, vol. 159(4), 2011, pp. 889-896.
- [13] RStudio Team. RStudio: Integrated Development for R. RStudio, PBC, Boston, MA, 2020.

PAPER • OPEN ACCESS

## Study of arsenic resonance spectral lines in far UV region from a HFEDL for usage in Zeeman absorption spectroscopy

To cite this article: Natalja Zorina *et al* 2023 *J. Phys.: Conf. Ser.* **2439** 012013

View the [article online](#) for updates and enhancements.

You may also like

- [Mathematical Connection Middle-School Students 8<sup>th</sup> in Realistic Mathematics Education](#)

M Hasbi, A Lukito and R Sulaiman

- [Topology optimization applied to the design of cooling channels for plastic injection](#)

D A Muñoz, J P Arango, C González et al.

- [Cardio-respiratory signal extraction from video camera data for continuous non-contact vital sign monitoring using deep learning](#)

Sitthichok Chaichulee, Mauricio Villarroel, João Jorge et al.



### 244<sup>th</sup> Electrochemical Society Meeting

October 8 – 12, 2023 • Gothenburg, Sweden

50 symposia in electrochemistry & solid state science

▶ Deadline Extended!  
**Last chance to submit!**

New deadline:  
April 21  
**submit your abstract!**

# Study of arsenic resonance spectral lines in far UV region from a HFEDL for usage in Zeeman absorption spectroscopy

Natalja Zorina<sup>1</sup>, Anda Abola<sup>1</sup>, Atis Skudra<sup>1</sup> and Gita Revalde<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Atomic Physics and Spectroscopy, University of Latvia, Riga, Latvia

<sup>2</sup> Institute of Technical Physics, Department of Materials Sciences and Applied Chemistry, Riga Technical University, Riga, Latvia

natalja.zorina@lu.lv

## Abstract.

This work is focused on obtaining and analyzing the main spectral characteristics of a high-frequency electrodeless light source filled with arsenic for use in high-precision atomic absorption analyzers. We analyzed the relative intensities of the three arsenic resonance spectral lines 189.0 nm, 193.7 nm, and 197.3 nm in the far UV spectral region, the dependence of the intensity on the applied voltage, the impact of the instrumental function on the emission spectra, the influence of self-absorption and the stability of the radiation. Among others, a deconvolution procedure was implemented to obtain the real shapes of the emitted profiles.

## 1. Introduction

Atomic absorption spectrometry with Zeeman polarization modulation background correction (ZAAS) is a very sensitive method with exceptional detection limits, widely used to assess environmental pollution for various metallic elements. The most important component of an atomic absorption spectrometer is a light source. Typically, either hollow cathode lamps or high-frequency electrodeless lamps (HFEDLs) are chosen as light sources. In the case of such elements as arsenic, mercury, selenium, phosphorus, etc., electrodeless lamps offer significantly higher intensities, better stability, and longer lifetimes than hollow cathode lamps [1].

Arsenic is a toxic element that can be found in rocks, soil, water, and the air. Arsenic enters the environment because of natural processes and anthropogenic activities [2]. It is toxic if taken at higher doses and can cause various health problems, including skin lesions, cancer, cardiovascular disease, diabetes, and others [3;4]. Human exposure can occur via all three principal routes, that is, through the inhalation of air, through the ingestion of food and water, and via dermal. For example, a recent study found that the total arsenic in seafood samples consumed in the USA varied greatly in the range of 8-22200 ng/g (wet mass) [5].

The purpose of this work is to continue the development of arsenic UV HFEDLs for their use in ZAAS for the detection of arsenic in low concentrations in the environment [6]. The focus of this work is to measure profiles and intensities of three poorly investigated As resonance lines of 189.0 nm, 193.7 nm, and 197.3 nm wavelength, lying in the far UV region. The aim is to find out experimentally which of the three resonance lines is the most suitable for use in ZAAS, considering that the 189 nm line has not



yet been studied. The requirement for ZAAS is to have an intense and not self-reversed resonance spectral line.

## 2. Theoretical background

In atomic absorption spectrometry, not only the intensity but also the spectral line shape is important. In such cases, diagnostics of line shapes is essential.

As it is well known [7;8] the measured (experimental) spectral line  $f(\nu)$  is a convolution of the real line profile  $y(\nu')$  of the emitted spectral line and the instrument function  $A(\nu, \nu')$ . It can be described by Fredholm integral equation of the first kind:

$$\int_a^b A(\nu, \nu') y(\nu') d\nu' = f(\nu), \quad c \leq \nu \leq d, \quad (1)$$

where  $a$ ,  $b$  and  $c$ ,  $d$  are the limits of the real and measured (experimental) profiles accordingly.

Reconstruction of the real line shape from the measured one is the so-called inverse ill-posed task because small uncertainties in the measurement give large deviations in the solution. Since it is a complicated task, sometimes the instrument function is neglected. In general, it is acceptable for high temperatures and dense plasmas. However, in the case of low-pressure inductively coupled plasma in HFEDLs, the instrument function is on the same order of magnitude as that of the experimental profile and it has to be taken into account [9].

The instrument function can cover the detailed structure of the spectral line, like the dip in the line center caused by the self-absorption (self-reversal) and characterizing the radiation trapping.

In our work, the solution of the ill-posed inverse task is implemented by a method based on Tikhonov regularization. According to Tikhonov's regularization algorithm [10,11], the initial, ill-posed task from equation (1) can be transformed into a task of the minimum searching of the smoothing functional:

$$M_\alpha [y, \tilde{f}] = \|\tilde{A}y - \tilde{f}\|_F^2 + \alpha \Omega [y], \quad (2)$$

where  $\alpha > 0$  - regularization's parameter;  $\|\tilde{A}y - \tilde{f}\|_F^2$  - discrepancy.  $\Omega$  is stabilizing functional, described by the following expression:

$$\Omega [y] = \|y\|_Y^2. \quad (3)$$

By minimizing the functional (2), we obtain the solution of a correct inverse task instead of the incorrect one, for the further solution using the classical methods.

The main difficulty for the application of this method is the choice of the regularization parameter  $\alpha$ , which determines the correspondence between the stability and reliability of the solution. Here we used the discrepancy minimization method [12].

## 3. Experiment

For measurements, we used a spherical HFEDL, with a bulb diameter of 1 cm, made of SiO<sub>2</sub> glass. The lamp was filled with arsenic as a working element and argon as a buffer gas of 3 Torr pressure. To ignite the discharge plasma, the lamp was placed in the coil of the excitation generator, working at 100 MHz frequency. The power of the generator was changed in the range from 11W to 18 W. The spectral measurements were performed by a Fourier spectrometer Bruker IFS HR125 with a spectral resolution of 0.015 cm<sup>-1</sup>.

We recorded and analyzed arsenic 197.3 nm (<sup>4</sup>P<sub>1/2</sub> → <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>), 193.7 nm (<sup>4</sup>P<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>), and 189.0 nm (<sup>4</sup>P<sub>5/2</sub> → <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>) spectral line profiles and intensities, devoting more attention to the latter, as it has not been studied previously. All lines correspond to the resonance transition (ending on the ground level) which makes them suitable for use in AAS.

The stability of radiation was recorded by spectrometer Jobin Yvon SPEX 1000M, with a spectral resolution of 0.07 nm.

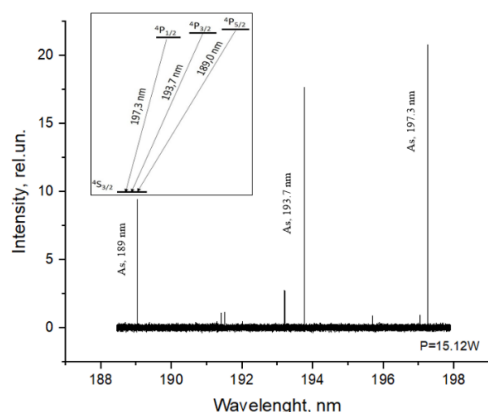
After the measurements, the deconvolution procedure was applied to retrieve the real spectral line shapes without the influence of the instrumental function.

## 4. Results

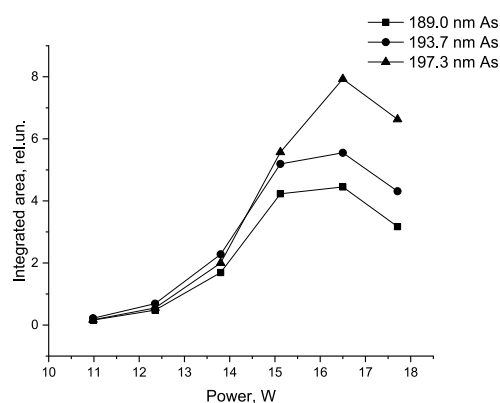
### 4.1. Intensity dependence on power

The spectra of arsenic in the range from 188 nm to 198 nm can be seen in Figure 1.

Figure 2 shows dependencies of the integrated areas of arsenic 189.0 nm, 193.7 nm, and 197.3 nm spectral lines on the excitation generator power values between 11 W and 18 W. As can be seen, all three lines have a maximum at power values of about 16.5 W. After that, intensities start to decrease.



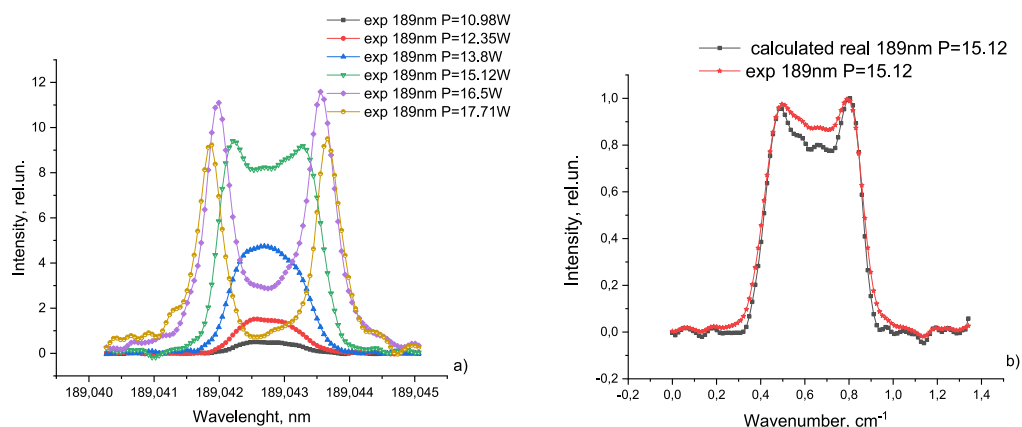
**Figure 1.** Arsenic HFEDL spectrum with three As resonance spectral lines. In the left corner, energy levels and transitions of the respective lines are shown.



**Figure 2.** Integrated intensities of 189.0, 193.7, and 197.3 nm lines in dependence on excitation power on an HFEDL.

Figure 3a shows the dependency of the measured arsenic 189.0 nm spectral line profiles on the excitation generator power values, namely at 10.98 W, 12.35 W, 13.80 W, 15.12 W, 16.50 W, and 17.71 W. It agrees well with the results presented in Figure 2, illustrating, that a higher rate of self-absorption results in an intensity decrease.

Figure 3b shows an example of the measured and calculated real spectral line profiles of arsenic 189.0 nm in the case when the generator power was 15.12 W. As described previously, the instrumental function partially covers the dip in the real line shape.



**Figure 3.** a) Dependence of intensity on power. b) The example of the measured As 189 nm spectral line (stars) and calculated real line (squares) when  $P=15.12$  W.

#### 4.2. $I_{\max}/I_0$ dependence on power

In this work, as a quantitative indication of self-reversal, the ratio of ( $I_{\max}/I_0$ ) is obtained, where  $I_0$  is the intensity of the spectral line profile at the center of the line;  $I_{\max}$  is the intensity at the line maximum. In Table 1, we can see the obtained rates of ( $I_{\max}/I_0$ ) for the three arsenic spectral lines as a function of generator power for calculated real (after implementation of deconvolution procedure) profiles.

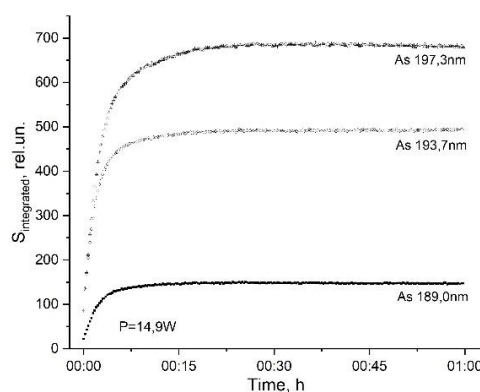
**Table 1.** Obtained rate of self-absorption for calculated real profiles of As 189.0 nm, 193.7 nm, and 197.3 nm spectral lines by different values of excitation generator power.

Power, W	$I_{\max}/I_0$					
	10.98	12.35	13.80	15.12	16.50	17.71
189.0 nm line	1.10	1.10	1.03	1.22	5.40	31.01
193.7 nm line	1.00	1.00	1.00	1.53	7.17	38.61
197.3 nm line	1.00	1.00	1.00	1.09	2.80	8.88

As can be observed from Table 1, the spectral line of arsenic at 197.3 nm has the lowest levels of self-absorption, whereas the spectral line at 189.0 nm is the most self-absorbed. Self-reversal is nonexistent when the value of  $I_{\max}/I_0$  is equal to 1. Comparing all three lines, the 197.3 line is less affected by self-absorption in wider power regions and is the most intense line compared to the other two (Figures 1-2). Considering that non-reversed and intense spectral lines are required, we can conclude that the 197.3 nm line is more suitable for use in AAS.

#### 4.3. The stability of the radiation of the lamp

Short- and long-term stability of radiation is a very important factor for applications, being one of the main advantages of HFEDLs over hollow cathode lamps. Figure 4 shows the integrated intensity of arsenic resonance lines over a period of time. The measurements were performed at a power value of 14.9 W, registering the line intensity every 15 seconds for an hour. To evaluate the stability of radiation, we implemented a ratio  $\Delta I/I_{\text{avg}}$ , where  $\Delta I$  is the standard deviation and  $I_{\text{avg}}$  is the average value of spectral line intensities. Our calculations showed that, after a short warm-up time, the stability of the spectral lines is at the level of 0.4% for As 193.7 nm and As 197.3 nm, and because of lower intensities - approximately 0.7% for As 189.0 nm, which are very good values [13].



**Figure 4.** Integrated spectral line intensity over a period of time for the three As resonance lines.

## 5. Conclusions

In this work, we investigated spectral line shapes and intensities of the arsenic far UV 189.0 nm, 193.7 nm, and 197.3 nm spectral lines, emitted from a HFED lamp, manufactured in our laboratory. The spectral line profile of the far UV As line 189 nm has been studied for the first time. The measurements made by the Fourier spectrometer in dependence on the excitation power showed that intensities reach a maximum at 16.50 W for all three lines, but self-reversal occurs already at 14-15 W. Relative

intensities start to decrease for higher excitation power values. This behavior can be explained by self-absorption.

Along with the increase of excitation generator power self-absorption's influence on the line shape leads to self-reversal and thus becomes clearly visible.

We also examined the stability of radiation of HFEDL. The results show that after the initial warm-up time, the lamp has a high level of stability fluctuations around the average intensity not exceeding 0.4-0.7%, depending on spectral line intensity.

To conclude, the arsenic 197.3 nm spectral line has the highest intensity and also the lowest values of self-absorption, which makes it the best choice for usage in ZAAS. Of the three resonance lines being studied, the 189.0 nm spectral line has the highest level of self-absorption, making it unsuitable for use in ZAAS.

### Acknowledgments

The research was supported by projects: ERAF 1.1.1.5 project LU No. ESS2018 / 270 University of Latvia and Institutes in the European Research Area -Excellence, Activity, Mobility, Latvian Council of Science No. lzp-2020/1-0005, ESF project No. 8.2.2.0/20/I/006, and UL IAPS.

### References

- [1] Welz B and Sperling M 1998 *Atomic Absorption Spectrometry* 3<sup>rd</sup> edition Weinheim: Wiley-WCH p 109
- [2] Nordstrom D K 2002 *Science* **296** (5576) 2143-45
- [3] Hong Y S, Song K H and Chung J Y 2014 *J Prev Med Public Health* **47** (5) 245–252
- [4] Ratnaike R N 2003 *Postgrad Med J* **79** 391-396
- [5] Wolle M M, Stadig S and Conklin S D 2019 *J. Agric. Food Chem.* **67** (29) 8253–67
- [6] Zorina N, Skudra A, Gavare Z and Revalde G 2021 *Proc. of the 13<sup>th</sup> Int. Practical and Scientific Conf. Environment. Technology. Resources. (Rezekne)* vol 1 (Rezekne: Rezekne Academy of Technologies) p 275-80
- [7] Lebedeva V 1977 *The technique of the optic spectroscopy* (Moscow: Moscow university) p 353 (in Russian)
- [8] Sizikov V S 1999 *Stable methods of processing of the results of measurement* (St.Petersburg: SpetsLit) (in Russian)
- [9] Zorina N, Skudra A and Revalde G 2019 *J. Phys. Conf. Ser.* **1289** 012045
- [10] Tikhonov A N 1963 *Rep USSR Acad Sci* **153** N 1 (in Russian)
- [11] Petrov G M 2002 *J Quant Spectrosc Radiat Transf* **72** 281–87
- [12] Verlan F and Sizikov V S 1986 *The integral equations: the methods, algorithms, program* Kyiv: Naukova Dumka (in Russian)
- [13] Kazantsev S A, Khutorschikov V I, Guthohrlein G H and Windholz L 1998 *Practical Spectroscopy of High-Frequency Discharges* New York: Plenum Press

# Determination of Hg in Biological Samples of Black Storks by Zeeman Atomic Absorption Spectrometry

A. Abola<sup>1</sup>, Z. Brike<sup>1</sup>, G. Revalde<sup>1</sup>, R. Veilande<sup>1</sup>, K. Rancane<sup>1</sup>, A. Skudra<sup>1</sup> and M. Strazds<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Atomic Physics and Spectroscopy, University of Latvia, Jelgavas str 3, Riga, Latvia, LV-1004

<sup>2</sup>Institute of Biology, University of Latvia, Jelgavas str 1, Riga, Latvia, LV-1004

[gitar@latnet.lv](mailto:gitar@latnet.lv)

**Abstract:** In this paper mercury concentration in the biological samples of black storks, collected from nests in different regions of Latvia, was measured using Zeeman Atomic Absorption spectrometry. The concentration of mercury was up to 1800 ng/g in dependence of the location of nests and the sample type. © 2022 The Authors

## 1. Introduction

Mercury is one of the most dangerous and poisonous heavy metals that is widely distributed in the environment [1]. In comparison with other heavy metals, it is unique and also especially dangerous because of the high vapor pressure at the room temperature. The mercury is toxic in all forms. However, the main danger of mercury is its most popular organic form - methylmercury, and so called bioaccumulation and biomagnification processes in the food chain [2]. Methylmercury is able to enter the hair follicle, and to cross the placenta as well as the blood-brain and blood-cerebrospinal fluid barriers, allowing accumulation in the hair, the fetus and the brain [3]. Most countries have set strict criteria for the maximum levels of permissible mercury concentrations in the environment and food, especially sea-food. For example, European Commission Regulation (EC) No 1881/2006 sets the maximum levels for certain contaminants, including mercury, in foodstuffs [4].

Our work is dedicated to the accurate measurement of Hg in biological samples of birds in order to draw conclusions about the distribution of mercury in the environment. Hg monitoring with birds may be done by using various indicators, such as blood, feathers, faeces, eggs and eggshells [5, 6]. As a piscivorous bird, the Black stork (*Ciconia nigra*) is at risk for higher mercury intake than non-piscivorous birds.

In our work, we collect mainly eggshells and faeces from different nests across the Latvia. To detect mercury at the required level, we use very sensitive method – Zeeman Atomic Absorption spectrometry (ZAAS).

## 2. Methods and materials

### 2.1. Experimental technique

For this study very sensitive technique – the Zeeman Atomic Absorption spectrometry with high frequency modulation of light polarization (Lumex RA-915M) – was used. The use of the Zeeman background correction and a multipath analytical cell provides high selectivity and sensitivity of measurements.

The principle of ZAAS is shown in Figure 1. One of the main components of the equipment is a high-frequency electrodeless discharge lamp, filled with mercury isotope vapor (pair isotope <sup>198</sup>Hg or <sup>204</sup>Hg). The lamp is placed in a permanent magnetic field. Due to the Zeeman effect, the mercury resonance line with the wavelength of 253.7 nm is split into three polarized components – a linearly polarized  $\pi$  component and in two circularly polarized  $\sigma^-$  and  $\sigma^+$  components. Only  $\sigma$  components are used for sample analysis. By finding the appropriate intensity of the magnetic field, it is obtained that  $\sigma^-$  component coincides with the mercury absorption profile center, while  $\sigma^+$  component deviates from the absorption profile. When there is mercury vapor present in multipath cell, the difference between the intensities of the  $\sigma$ -components changes. Comparison of their intensities allows determining the concentration of mercury present in the analyzed sample.

For the analysis of solid and biological samples an attachment for thermal decomposition can be used. As a result, the instrument allows direct determination (no pretreatment is required) of mercury in biological samples with the low detection limit of 1-3 ng/g.



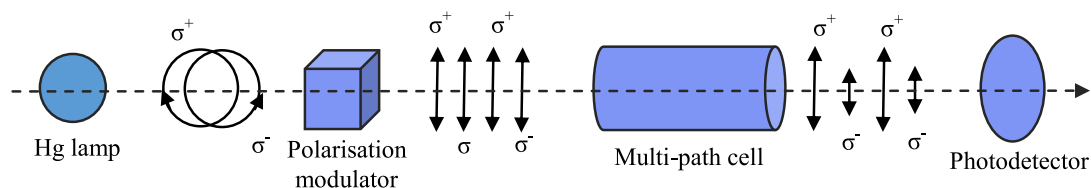


Fig. 1. The principle of the Zeeman atomic absorption spectrometry. Adapted from operation manual provided by [7].

Prior to the measurements all samples were collected, labeled and air dried. The faeces were separated from vegetation. The eggshells and their inner membranes were separated where possible, afterwards they were crushed by pestle and mortar to homogenize the samples. Small amount of chosen sample was weighted and put into pyrolysis attachment for thermal decomposition and mercury analysis.

## 2.2. Collected Material

In this study, the biological samples from the black stork nests all across the Latvia were collected.

Mainly faeces and eggshells were collected and used for analyses. In total more than 150 samples of the faeces were collected and about 400 samples of the eggshells. The faecal samples were collected both in the spring and in the summer, allowing separating the samples from chicks and their parents (it is known that parents do not defecate near the nest when chicks have reached certain age). At the moment close to 100 samples from both, eggshells and faeces have been analyzed.

## 3. Results

Analyzing the faeces from 18 nests we detected mercury concentration in the range from 10 – 170 ng/g.

We found also that mercury concentration in eggshells depend on sample type – for eggshells it was lower, ranging from the limit of detection and up to 100 ng/g, but mostly in the range from 5 to 30 ng/g. For membranes concentration was higher, starting from around 100 ng/g and up to 1800 ng/g, proving that the ZAAS method can be applied for analyzing mercury content in the biological samples like faeces and eggshells. To explain the variation of mercury content in the samples from different nests further investigation is still needed.

Temporal and spatial analysis of the data of measured mercury concentration could be used to estimate environmental pollution levels and to search for possible sources and causes of mercury contamination.

## 4. Acknowledgement

This work was supported by the Latvian Council of Science No. lzp-2020/1-0005.

## 5. References

- [1] M. Jaishankar, T. Tseten, N. Anbalagan, B.B. Mathew, K.N. Beeregowda "Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals" *Interdiscip Toxicol* **7**(2), 60-72 (2014); doi:10.2478/intox-2014-0009.
- [2] P.B. Tchounwou, C.G. Yedjou, A.K. Patlolla, D.J. Sutton "Heavy metal toxicity and the environment" *Exp Suppl* **101**, 133-164 (2012); doi:10.1007/978-3-7643-8340-4\_6.
- [3] Contaminants catalogue, [https://ec.europa.eu/food/safety/chemical-safety/contaminants/catalogue/mercury\\_lv](https://ec.europa.eu/food/safety/chemical-safety/contaminants/catalogue/mercury_lv), accessed 29.03.2022.
- [4] Commission Regulation (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006 Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs (OJ L 364, 20.12.2006, p. 5).
- [5] G. Harding, J. Dalziel, P. Vass "Bioaccumulation of methylmercury within the marine food web of the outer Bay of Fundy, Gulf of Maine" *PLOS ONE* **13** (7) (2018); doi.org/10.1371/journal.pone.0197220.
- [6] A. Abola, M. Strazds, Z. Gavare, R. Veilande "Assessing mercury pollution using black stork eggshells" in Environment. Technology. Resources: Proceedings of the 13th International Scientific and Practical Conference (Rēzekne, 2021) **1**, pp.12-16; doi.org/10.17770/etr2021vol1.6528.
- [7] Lumex Analytics GmbH, Germany.

# *Assessing Mercury Pollution Using Black Stork Eggshells*

**Anda Abola**

Institute of Atomic Physics and Spectroscopy  
University of Latvia  
Riga, Latvia  
anda.abola@lu.lv

**Rita Veilande**

Institute of Atomic Physics and Spectroscopy  
University of Latvia  
Riga, Latvia  
rita.veilande@lu.lv

**Maris Strazds**

Institute of Biology  
University of Latvia  
Riga, Latvia  
mstrazds@latnet.lv

**Zanda Gavare**

Department of Physics  
Latvia University of Life Sciences and Technology  
Jelgava, Latvia  
zanda.gavare@gmail.com

Female birds whose bodies contain environmental contaminants produce eggs with shells that are likewise contaminated, making bird eggshells appropriate indicators for monitoring environmental toxins. Common contaminants include organic mercury compounds, especially methylmercury, which are known to bioaccumulate and biomagnify in the food chain. Black storks (*Ciconia nigra*) predominantly consume fish and are thus at risk for high mercury intake. In this study, we used eggshells of black storks as a proxy to reconstruct the concentration levels and distribution of mercury, a well-known toxic element, in various parts of Latvia. Preliminary analyses have shown that deposition levels of mercury vary in different parts of the eggshell. Specifically, the shell and shell membrane differ in their level of mercury contamination by an average factor of nine; therefore, we measured the mercury content in these components separately whenever possible. We analysed 34 eggshell samples from nesting sites in Latvia using an atomic absorption spectrometer with Zeeman correction Lumex RA-915M and its attachment for pyrolytic combustion. We found that mercury concentrations varied from 5 to 22 ng/g in eggshells and from 42 to 293 ng/g in shell membranes. We discuss possible contamination sources and reasons behind this disparity.

*Keywords - black stork, eggshells, mercury*

## I. INTRODUCTION

Mercury is one of the most toxic elements affecting living organisms and the environment. All of its compounds are deemed toxic, and its organic compounds are generally

more toxic than its inorganic compounds. Mercury's methylation processes occurs in aquatic environments [1] – [3], resulting in methylmercury, which is highly toxic. Afterwards, methylmercury enters the food chain through small organisms, such as algae and plankton, and it bioaccumulates and biomagnifies, rapidly increasing its concentration [4].

Because of these biogeochemical processes, even moderate mercury concentration levels in the surrounding environment can result in serious toxicity for organisms that are positioned higher on the food chain, such as large fish, fish-eating birds, and humans [3], [5]. Birds' intestines absorb only a small percentage of inorganic mercury but almost all organic mercury, and nearly all mercury in fish is methylmercury [6].

Bird eggs have become a widely used tool for mercury pollution assessment because utilizing them is non-invasive, and they are relatively easy to collect [7]. Numerous studies have analysed mercury content in various egg parts, including the yolk, albumen, membrane, and shell of many bird species (e.g. [7]–[10]), and have found that the egg content has considerably higher mercury concentrations than the egg shells [7], [9]. Several studies have established correlation between mercury concentrations in different egg components [7], [10], as well as in eggs and blood samples [8]. While these findings cannot be extrapolated to other bird species, as correlations vary and there is some concern about differences between methodologies when processing eggshells [10], identifying

*Online ISSN 2256-070X*

<https://doi.org/10.17770/etr2021vol1.6528>

© 2021 Anda Abola, Maris Strazds, Zanda Gavare, Rita Veilande. Published by Rezekne Academy of Technologies.  
This is an open access article under the [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

correlations in this area could widen possibilities and options when working with endangered species.

Measuring mercury from eggshells offers a number of benefits in comparison with direct measurements of mercury content in streams, fish ponds and prey items of storks. Eggshells retain contaminants that are deposited within them, and thus can be used to trace the contaminant's origin. Additionally, eggshells are useful because they do not require specific storage conditions, can be easily archived for long periods of time [11], and can be collected using non-invasive methods. Moreover, using shells of hatched or failed eggs ensures that no viable eggs are lost.

The black stork (*Ciconia nigra*) is predominantly a fish-eating bird and forages primarily in streams, fish ponds, and similar aquatic environments. They usually lay eggs with an interval of two days [12]. The time frame between the arrival of females on the breeding grounds in Latvia and the laying of their first eggs varies from four to fourteen days (mean = 7) [13]. Consequently, the contaminants that are transferred from the mother to her eggs likely represent the contaminants that are present around the nesting site at the time of egg laying.

Black storks often remove any eggshells that remain in the nest after hatching. Less commonly, halved or smashed egg remains can be found under nests that were depredated by predators. In both cases, researchers can obtain eggshells without approaching (i.e. climbing to) the nest itself, thereby limiting disturbance, which is especially critical for endangered species such as the black stork [14]. A study by Černova revealed unexpectedly high mercury concentration levels in the blood and livers of juvenile black storks [15], providing a basis for our study. We aimed to further investigate contaminants in black storks by testing different parts of their eggshells for mercury. We analysed various types of egg remains from black storks in different parts of Latvia for mercury to determine whether these eggs can be used to understand mercury pollution levels and reconstruct contamination history in the area.

## II. MATERIAL AND METHODS

### A. Eggshells

We used black stork eggshells collected from 2007–2009 and 2018 for this study. We analysed a total of 34 samples from >30 nesting sites in Latvia. The eggshells that we collected varied in size, ranging from almost whole eggs to fragments on the ground under the nest. We placed eggshells in three categories: (1) halves and "caps" remaining after hatching, which adult birds often (but not always) threw out of the nest, (2) remnants of eggs depredated by predators at different stages of incubation, and (3) remnants of complete eggs, resulting from conflicts between storks, that were thrown out of the nest.

When stork conflicts occur, they are typically during the initial period of incubation [13]. Consequently, eggs thrown out of nests as a result of such conflicts are mostly fresh or only partially incubated, and the membrane adheres very tightly to the shell and is difficult to separate. In the case of hatched eggs, remaining membrane fragments usually separate on their own. This likely results from processes

during incubation in which the egg shell becomes thinner and more fragile as the growing chick uses calcium from the shell to form its skeleton [16]. Damage from predators can occur at any stage of the incubation period. Camera traps documented predation on days 9 and 27 after the first egg was laid (by pine martens) and on days 10, 14 and 18 (by white-tailed sea eagles). Incubating one egg takes an average of 32 days [13].

### B. Eggshell collection and preparation

We collected eggshells in almost all regions of Latvia (Fig. 1). We immediately labelled all eggshell samples with a nest number and described the shell characteristics. We also tried to determine the hatching status for each eggshell (hatched, unhatched or unknown; Table 1). Afterwards, we air-dried eggshells and cleaned larger pieces with a soft brush as thoroughly as possible to remove any debris.

TABLE 1 NUMBER OF EGGHELLS BY HATCHING STATUS

Hatched	Possibly hatched	Unhatched	Unknown
3	9	8	14

Prior to taking measurements, we separated the inner membrane from the eggshell when possible. Otherwise, we used samples mixed with both inner membrane and eggshell. To homogenize the samples, we crushed the shells using a mortar and pestle.

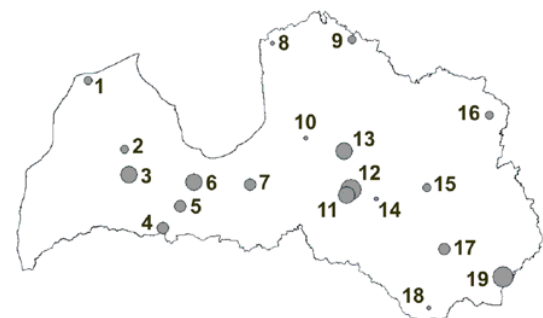


Fig. 1 Distribution of analyzed samples (only mixed samples shown) in the territory of Latvia. Size of the points is depicted in five classes according to natural breaks (jenks) of data: 1) 8–14, 2) 14–20, 3) 20–29, 4) 29–39, 5) 39–60. If a nest had more than one sample (i.e. # 18), we displayed the largest value. See Table 2 for sample numbers.

### C. Mercury measurements

We performed total mercury concentration measurements using an atomic absorption spectrometer with Zeeman correction LUMEX RA-915M and its attachment for pyrolytic analysis PYRO-915+. The threshold of detection was approximately 2 ng/g for our chosen setup and sample type [17].

To conduct measurements, we first weighed the sample, followed by thermal decomposition occurring inside atomizer PYRO-915+. Subsequently, we measured the absorption of the mercury 254 nm resonance radiation and calculated its concentration. Pyrolytic combustion allows

direct measurements without specific pretreatment procedures, diminishing possible sample contamination and providing almost instant results.

We calibrated the spectrometer and periodically tested it using a certified reference material of mussel tissue – ERM-278k (by the European Commission Joint Research Centre). We used chicken eggshells, which we previously confirmed to be sufficiently mercury free (rendering mercury concentration below threshold of detection, close to 0 ng/g), as blank samples, as well as to test the equipment's cleanliness. The average measured sample size was 50–100 mg dry weight (d.w.) for eggshells and mixed samples and 20–30mg d.w. for inner membranes. We repeated measurements for each sample 5 times on average and calculated the standard deviation.

### III. RESULTS AND DISCUSSION

#### A. Results

We separated all measurements into three groups – eggshells, membranes, and mixed samples; the latter group was the largest. Since we only collected hatched or failed eggs, and often crushed eggshell parts, the quality of the available samples differed. All of our samples were at or higher than the mercury detection limit (Table 2, sample name indicates the nest number and year when the collected egg was laid).

As expected, eggshells had the lowest mercury concentrations, ranging from 6 to 22 ng/g. Inner membranes contained more mercury, with the lowest concentration we recorded at 42 ng/g, but results varied among nesting sites. Typically, concentrations were over 100 ng/g, ranging up to 300 ng/g.

In cases where both eggshells and membranes were available for analyses, membranes contained much more mercury than the eggshell itself (Fig 2). Samples had an average ratio of mercury in the membrane to mercury in the eggshell of 9:1, with results ranging from ratios of 5:1 to 13:1.

#### B. Discussion

All of our samples contained a detectable amount of mercury, but there was a large degree of variation in the amount of mercury in each sample. We were unable to determine the hatching status (i.e. hatched or not hatched) of our samples with certainty (Table 1), making our results more difficult to interpret. We could only determine the origin of eggshells if there was a camera trap at the nest documenting the hatching process. Strazds and Kuze began using camera traps at black stork nests in 2011 and initially only tracked a few nests per year [18] Even if juveniles are present in a nest and it appears to be successful, shells on the ground do not necessarily mean that an egg has hatched because a stork conflict may have occurred in spring, resulting in the first clutch being thrown out of the nest and shell pieces remaining on the ground [13]. An additional problem may be that carnivores can destroy the eggs at different stages of incubation. It is unknown whether the membrane separates easily only from hatched eggs, or

if this also occurs when an embryo is eaten during the late stage of development (i.e. shortly before hatching), and if so, how long before hatching.

TABLE 2 MERCURY CONCENTRATIONS IN EGG SHELL SAMPLES.

Year	Sample name	Concentration , ng/g			N° in map
		Eggshells	Membranes	Mixed	
2007	064502-07		160±10	16±1	9
	173401-07		221	20±3	2
	623303-07			35±4	13
	672503-07	8±1	85±7	12±1	14
	752622-07		138	16±3	15
2008	104501-08			15±2	1
	272401-08		211±8	25±4	5
	532304-08	11±1	101±13		
	553630-08			12±6	10
	622701-08			60±12	12
	781601-08			29±1	17
2009	182901-09		236±4	33±4	3
	183501-09	12±1	58±12		
	292952-09	22±1	293±30	37±8	6
	553630-09	9±1	56±17		
	622606-09			39±2	11
	631702-09	22±4	200±30		
	750601-09			14±4	18
	873802-08			19±4	16
	103704-18		143±56		
2018	173402-17	17±1			
	182902-18		107±39		
	242002-18			28±2	4
	262201-18	9±1	79±11		
	452801-18			27±7	7
	492801-18	12±2	128±36		
	505203-18			11±4	8
	562104-17	7±2			
	644185-18		123±13		
	750601-18.1			10±2	18
	750601-18.2			12±3	18
	804402-18	7±1			
	831703-17		90±24		
	881102-18	6±2		51±11	19

It is also unknown which processes affect the separation of the membrane in non-productive (addled) eggs. Strazds et al. determined the amount of DDT in eggs [19] and found that in some, eggs membranes detached very easily in some but were inseparable in others. Camera trap and webcam data show that adult birds may accidentally squash addled eggs that have remained in the nest and discard them afterwards [13]. As a result, remains of unhatched eggshells may be present under successful nests. Thus, undocumented findings from previous years must be treated with caution, regardless of how they were labelled at the time of collection. Further analysis of the amount of mercury in egg membranes that may have been deposited from the embryo

during egg development should only be performed on eggshells/ membranes whose status is known with certainty.

Mixed samples contain an unspecified amount of eggshell and membrane stuck together, so their respective contributions to the final concentration cannot be determined. Thus, mixed samples give less precise results and are difficult to use. This explains why mercury values in mixed samples are lower than those of membranes and higher than for eggshells. Nevertheless, mixed samples give some indication of pollution levels if no other data are available.

There are several possible explanations for the difference in mercury concentrations between eggshells and membranes. First, the difference could be purely chemical. Membranes are organic in nature, consisting mostly of elastin-like protein surrounded by mucopolysaccharide mantle. Conversely, eggshells are predominantly inorganic, and their organic compound, a polysaccharide complex with calcium binding properties, is distributed across the shell unevenly [19]. Thus, the organic matrix may be more prone to bonding mercury compounds. Alternatively, the difference in concentrations could result from the physiology of egg formation. Bird eggs swell in utero of the female prior to the process of eggshell mineralization [19]. The location of “initial mercury” in the female body may also play some role if contaminants are deposited in the organs where organic egg content is formed, but not the eggshells.

Among samples analysed thus far, nests in some regions of Latvia are under-represented (Zemgale, Sēlija) or are not represented at all (south-west Kurzeme; Fig. 1), though samples have been collected from nests there. Therefore, we cannot yet adequately draw conclusions about the prevalence of mercury pollution in the country. However, our results indicate some, although not very high, presence of mercury in the surrounding environment.

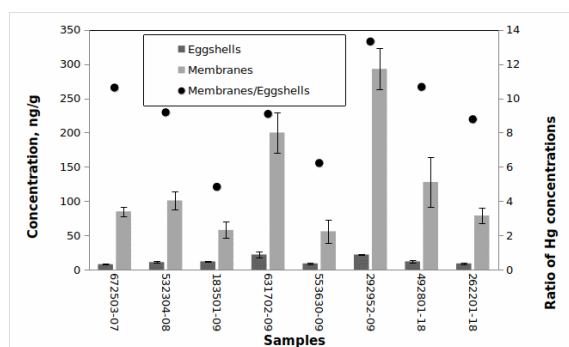


Fig. 2 Comparison of mercury concentration in eggshells (darker bars to the left) and membranes (lighter bars to the right) in 8 samples for which we successfully separated membranes from eggshells. The secondary Y-axis shows the mercury concentration ratio of membranes to eggshells (dark bullets).

Possible local sources of mercury include anthropogenic activity such as peat extraction [21], forestry [22], cement production [23], illegal dumps and waste incineration (van Veizen et al., 2002 [24], Bogans [25], and historical presence of military forces from World War I and II [26]. Possible natural sources of mercury include beaver ponds [26]. There are several peat bogs near the nests with the highest mercury concentrations, and an ex-military base is situated near No. 5 (see Fig.1). These potential mercury sources could influence the varying mercury concentration levels that we exhibited in different nests. Peterson et al. found that eggshells of older embryos had less mercury, which they speculated was influenced by changes in the shell matrix during embryo growth [10]. This is a possible factor explaining our results for addled eggs. Another possible source of contamination is connected with female choice of wintering locations and/or staging grounds on the way back to the breeding grounds. In this case, mercury might be “imported” from another country. While existing data does not allow us estimate of mercury contamination trends over time, we plan to continue our ongoing study to expand our dataset, which is now incomplete for most years.

#### IV. CONCLUSIONS

Our preliminary results reveal that concentrations in various eggshell parts, specifically the eggshell and inner membrane, differ by a ratio of 1:9. Interpreting our results is difficult because of many unknowns, such as whether or not eggs were hatched and what factors affect membrane separability from eggshells. Eggshells are a potential material to use for mercury contamination assessments, but more data are required to study how spatial and temporal components influence mercury accumulation in eggshells.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Latvian Council of Science No. lzp-2020/1-0005. We collected all eggshells with respective permits issued by the Nature Conservation Board of Latvia (Dabas Aizsardzības pārvalde). The camera traps used to obtain black stork phenology and other data mentioned in this paper, from 2016 to the present, were provided through the University of Latvia’s project “Development of the science infrastructure of the national research center for forest and water resources.”

#### REFERENCES

- [1] F. M. M. Morel, A. M. L. Kraepiel and M. Amyot, “The chemical cycle and bioaccumulation of mercury,” *Annual Review of Ecology and Systematics*, Vol. 29(1), pp. 543–566, 1998. <https://doi.org/10.1146/annurev.ecolsys.29.1.543>
- [2] S. R. Segade, T. Dias and E. Ramalhosa, “Mercury methylation versus demethylation: main processes involved,” in *Methylmercury: Formation, Sources and Health Effects*, A.P. Clampton, Ed. New York: Nova Science Publishers, 2011, pp. 123–166.
- [3] D. Evers, “The Effects of Methylmercury on Wildlife: A Comprehensive Review and Approach for Interpretation” in *The Encyclopedia of the Anthropocene*, D. A. DellaSala and M. I. Goldstein, Eds. Oxford: Elsevier, 2018, vol. 5, pp. 181–194.
- [4] G. Harding, J. Dalziel and P. Vass, “Bioaccumulation of methylmercury within the marine food web of the outer Bay of Fundy, Gulf

- of Maine”, PLOS ONE, Vol.13(7), 2018. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0197220>
- [5] C. A. Eagles-Smith, J. T. Ackerman, S. E.W. De La Cruz and J. Y. Takekawa, “Mercury bioaccumulation and risk to three waterbird foraging guilds is influenced by foraging ecology and breeding stage,” *Environmental Pollution*, Vol. 157, pp. 1993–2002, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.03.030>
- [6] C. J. Henny and J. E. Elliott, “Toxicology” in *Raptor Research and Management Techniques Manual*, Second Edition, D.M. Bird, K.L. Bildstein, Eds. British Columbia, Canada: Hancock House Publishing, Ltd. Surrey, 2007 pp. 329–350.
- [7] R. L. Brasso, S. Abel and M. J. Polito “Pattern of mercury allocation into egg components is independent of dietary exposure in gentoo penguins”, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, Vol.62, pp.494–501, 2012. <https://doi.org/10.1007/s00244-011-9714-7>
- [8] D. C. Evers, K.M. Taylor, A. Major, R.J. Taylor, R.H. Poppenga and A.M. Scheuhammer, “Common Loon Eggs as Indicators of Methylmercury Availability in North America,” *Ecotoxicology* Vol. 12, pp. 69–81, 2003. <https://doi.org/10.1023/A:1022593030009>
- [9] A. Aliakbari, M. Savabieasfahani and S.M. Ghasempouri, “Mercury in Egg and Eggshell of Whiskered Tern (*Chlidonias hybrida*) from Anzali Wetlands of the Caspian Sea, Iran,” *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, Vol. 86, pp. 175–179, 2011. <https://doi.org/10.1007/s00128-010-0155-1>
- [10] S. H. Peterson, J. T. Ackerman, C. A. Eagles-Smith, C. A. Hartman and M.P. Herzog, “A critical evaluation of the utility of eggshells for estimating mercury concentration in avian eggs,” *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol.36, Issue 9, pp. 2417–2427, 2017. <https://doi.org/10.1002/etc.3777>
- [11] L.-Q. Xu, X.-D. Liu, L.-G. Sun, Q.-Q. Chen, H. Yan, Y. Liu, Y. H. Luo, J. Huang, “A 700-year record of mercury in avian eggshells of Guangjin Island, South China Sea,” *Environmental Pollution*, Vol. 159, Issue 4, pp. 889–896, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.12.021>
- [12] G. Janssen, M. Hormann and C. Rohde, *Der Schwarzstorch (Ciconia nigra)*, Die Neue Brehm-Bücherei Bd. 468, Hohenwarsleben, Deutschland : Westarp Wissenschaften, 2004.
- [13] M. Strazds, unpublished data
- [14] V. Ķerus, A. Dekants, A. Auniņš un I. Mārdega, *Latvijas ligzdojošo putnu atlanti 1980–2017, Putnu skaits, izplatība un to pārmaiņas. Rīga: Latvijas Ornitoloģijas biedrība, 2021.*
- [15] J. Černova, “Ekoloģiskā piesārņojuma kumulācija melnā stārķa (*Ciconia nigra*) organismā,” *Internatūras prakses atskaites darbs. Latvijas Lauksaimniecības Universitāte. Jelgava, 2015.*
- [16] S. E. Solomon, *Egg and Eggshell Quality*. London: Manson Publishing Ltd, 1997
- [17] Lumex Instruments, Product catalog, Versatile Zeeman mercury analyzer RA-915M with pyrolyzer PYRO-915+ [Online.] Available: <https://www.lumexinstruments.com/catalog/atomic-absorption-spectrometry/ra-915m-pyro-915.php> [Accessed March 21, 2021]
- [18] M. Strazds and J. Ķuze, “Use of trail-cameras in studies of Black Stork behavior and ecology: gains, limitations and the first essential results”, *Actes du Colloque Cicogne noire. Ornithos Hors-serie, n° 1/2016*, pp. 12–13, 2016.
- [19] M. Strazds, H. G. Bauer, Ü. Väli, A. Kukäre and V. Bartkevičs, “Recent impact of DDT contamination on Black stork eggs,” *Journal of Ornithology*, Vol. 156, pp. 187–198, 2015. <https://doi.org/10.1007/s10336-015-1244-z>
- [20] R. G. Board and R. Fuller (Eds.) *Microbiology of the avian egg*. London, UK: Chapman & Hall, 1994
- [21] S. Osterwalder, K. Bishop, C. Alewell, J. Fritsche, H. Laudon, S. Åkerblom and M. B. Nilsson, “Mercury evasion from a boreal peatland shortens the timeline for recovery from legacy pollution,” *Scientific Reports*, Vol. 7, Article number: 16022, 2017. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-16141-7>
- [22] P. Porvari, M. Verta, J. Munthe and M. Haapanen, “Forestry practices increase mercury and methyl mercury output from boreal forest catchments,” *Environment Science and Technology*, Vol. 37(11), pp. 2389–2393, 2003. <https://doi.org/10.1021/es0340174>
- [23] M. L. Jones, D. L. Laudal and J. H. Pavlish, “Mercury Emission Monitoring for the Cement Industry,” *IEEE Cement Industry Technical Conference Record*, Miami, FL, USA, pp. 161–170, 2008. <https://doi.org/10.1109/CITCON.2008.20>
- [24] D. van Veizen, H. Langenkamp, G. Herb, “Review: mercury in waste incineration”, *Waste Management and Research*, Vol. 20, pp. 556–568, 2002. <https://doi.org/10.1177/0734242X0202000610>
- [25] E. Bogans, J. Skudra, A. Svagere and Z. Gavare, “Analysis of Mercury Pollution in Air in Urban Area of Riga Using Atomic Absorption Spectrometry”, In: *Sustainable Development, Knowledge Society and Smart Future Manufacturing Technologies*, World Sustainability Series, pp 219–228, 2015. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-14883-0\\_15](https://doi.org/10.1007/978-3-319-14883-0_15)
- [26] K. Gębka, J. Beldowski and M. Beldowska, “The impact of military activities on the concentration of mercury in soils of military training grounds and marine sediments,” *Environment Science and Pollution Research*, Vol. 23, pp. 23103–23113, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7436-0>
- [27] V. Roy, M. Amyot, R. Carignan, “Beaver Ponds Increase Methylmercury Concentrations in Canadian Shield Streams along Vegetation and Pond-Age Gradients”, *Environmental Science and Technology*, Vol. 43 (15), pp. 5605–5611, 2009. <https://doi.org/10.1021/es901193x>

# PROCEEDINGS OF SPIE

[SPIDigitalLibrary.org/conference-proceedings-of-spie](https://spiedigitallibrary.org/conference-proceedings-of-spie)

## Study of As and Tl high-frequency electrodeless lamps for Zeeman absorption spectroscopy

Zorina, N., Skudra, A., Revalde, G., Abola, A.

N. Zorina, A. Skudra, G. Revalde, A. Abola, "Study of As and Tl high-frequency electrodeless lamps for Zeeman absorption spectroscopy," Proc. SPIE 11585, Biophotonics—Riga 2020, 115850B (28 October 2020); doi: 10.1117/12.2580856

**SPIE.**

Event: Third International Conference Biophotonics Riga 2020, 2020, Riga, Latvia

# Study of As and Tl high-frequency electrodeless lamps for Zeeman absorption spectroscopy

Zorina N.\*<sup>a</sup>, Skudra A.<sup>a</sup>, Revalde G.<sup>a,b</sup>, Abola A.<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institute of Atomic Physics and Spectroscopy, University of Latvia, Jelgavas str 3, Riga, LV 1004, Latvia; <sup>b</sup> Institute of Technical Physics, Faculty of Materials Sciences and Applied Chemistry, Riga Technical University, P.Valdena 3/7, Riga, Latvia

## ABSTRACT

High-frequency electrodeless light sources are known as bright radiators with the line spectrum, characterized by high intensities and narrow line shapes. The lamp balloons are mostly made of quartz and filled with a metal and buffer gas. These light sources must be optimized for each application in accordance with the specific requirements of radiation quality, lifetime, and stability. This work is devoted to the diagnostic of high-frequency electrodeless light sources for their use in high precision atomic absorption analyzers and other applications like disinfection. The spectral line intensities and profiles were studied in discharges with arsenic and thallium fillings. Special attention is devoted to the UV lines of 193.7 nm and 197.2 nm of As and 377.6 nm of Tl spectral lines. The intensities and profiles were measured by means of a Fourier transform spectrometer. The deconvolution procedure was implemented to obtain the real form of emitted profiles for further analysis. The integrated areas, values of self-absorption, and other parameters were obtained and compared for both fillings as a function of working regimes.

**Keywords:** HFEDL, arsenic, thallium, Zeeman absorption spectroscopy, ill posed problems, deconvolution, Tikhonov regularization, detection of pollutions of environment, spectral line shapes, intensities, UV light source for disinfection

## 1. INTRODUCTION

Nowadays, there is an increasing necessity to determine the concentration of different substances in the environment in low concentrations, as more and more attention is paid to environmental pollution. Arsenic and thallium are toxic microelements that are everywhere - in rocks, in soil, in water, in air. Arsenic enters the environment because of natural processes and human activities<sup>1,2</sup>. It is toxic if taken at higher doses and can cause various health problems, including skin lesions, cancer, cardiovascular disease and diabetes. Arsenic also affects the development of embryos and infants.

Different methods and devices for the detection of contamination are being created, the studies about the influence of various chemical compounds and substances on human and animal health have been carried out. At the same time, more stringent requirements are set for acceptable concentrations of different compounds in the air, food, water and soil. Compliance requires more precise and convenient devices for detecting different compounds.

Atomic absorption spectrometry with Zeeman polarization modulation background correction (ZAAS) is a very sensitive AAS method with most exceptional detection limits with digestion-free techniques<sup>3</sup>.

The most important component of an atomic absorption spectrometer is the light source. Usually, hollow cathode lamps (HCLs) are used as the necessary sources of spectral line emission. The sensitivity and accuracy of AAS measurements are mainly determined by the intensity of the spectral line and the narrow line profile. However, HCLs are by no means ideal light source for AAS, they cannot be made up of all elements, is low in intensity and limited in lifetime due to degradation of cathode. For thallium and arsenic, the HCLs are of very low quality and short working life. Their intensity and other properties are not sufficiently good for atomic absorption spectrometry. Also advanced HCLs are expensive

\*natalja.zorina@lu.lv; <https://www.asi.lu.lv/en/labs/laboratory-of-high-resolution-spectroscopy-and-light-source-technology/>

Biophotonics—Riga 2020, edited by Janis Spigulis, Proc. of SPIE Vol. 11585,  
© 2020 SPIE · CCC code: 0277-786X/20/\$21 · doi: 10.1117/12.2580856

Proc. of SPIE Vol. 11585 115850B-1



and require a sophisticated power supply. In recent times, high-frequency electrodeless lamps (HFEDLs) are increasingly being used instead of HCLs. Unlike HCLs, HFEDLs work with external electrodes that are not into contact with the filler substance and, therefore, their life and intensity is much higher than for HCLs. In our laboratory, we have long experience in producing HFEDLs with different fillings for different applications, especially where bright UV radiation is needed like disinfection of air. After first experience, detection limits for our HFEDLs are about 1.5 to 8 times better than hollow cathode tubes, making them potentially better light sources for use in various types of absorption devices<sup>4</sup>.

In this paper, we present the results of measured relative intensities and profiles of selected spectral lines of As and Tl for the HFEDLs, fabricated in our laboratory. For their use in Zeeman atomic absorption spectrometers, it is necessary to know the real spectral shape of the emission lines so we made also deconvolution of the experimental lines using the method with Tikhonov's regularization.

## 2. EXPERIMENT

For this study, special design light sources were manufactured at our laboratory, filled with As, Tl and Ar as a buffer gas. The example of As lamp can be seen below [Fig.1].

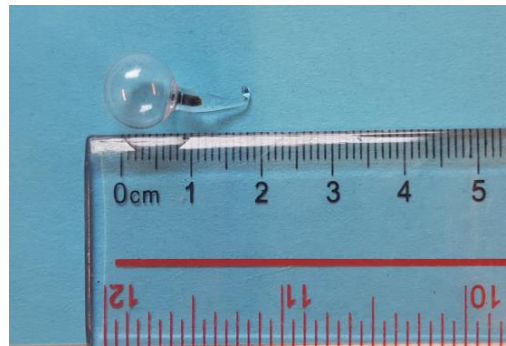


Figure 1. HFEDL filled with arsenic

Pressure of argon was about 3 Torr. The plasma was excited by placing lamp in electromagnetic field of 100MHz frequency. Lamps were operated 1) with excitation generator power values between 21W and 31 W (Tl lamp) and 2) at excitation generator power values from 5 W till 10 W (As lamp) . Typical absolute intensities of the spectral lines are in the range<sup>4</sup>:  $6 \times 10^{12}$  -  $2 \times 10^{13}$  photons/s/cm<sup>2</sup>.

The spectral line profile and intensity registration was performed using Fourier Transform spectrometer Bruker IFS-125HR (spectral resolution 0.015 cm<sup>-1</sup>).

## 3. THEORETICAL BACKGROUND

Since spectral measurements are distorted by a spectrometer, the detected spectral line profile  $f(x)$  represents the superposition of real profile  $y(s)$  and instrument function  $A(x,s)$ .

$$\int_a^b A(x,s)y(s)ds = f(x), \quad c \leq x \leq d, \quad (1)$$

where: a, b and c, d the limits of the real and measured (experimental) profiles accordingly.

It is necessary to separate (deconvolute) the instrument function from the real profile of the emitted spectral line. Since it is a complicated task, sometimes the instrumental function is neglected. It can be done if the width of the instrumental

function is much smaller than the real spectral line shape what in general is true in high temperature and dense plasmas. However, in the case of low –pressure or cold plasma, the instrumental function is on the same order that experimental profile and it has to be taken into account. The instrumental function can distort the real spectral line shape significantly, for example, it changes the width of the spectral line that leads to the uncertainties in the determination of such important plasma parameters like temperature<sup>5</sup>.The instrumental function can conceal a detailed structure of the spectral line, like the dip in the line center caused by the self-absorption (self-reversal) and characterizing the radiation trapping. The task of obtaining the real spectral line profile is known in spectroscopy as ill posed inverse problem. Since a direct solution of this task is impossible, specific methods have to be developed for obtaining the real profile of a line. We applied an advanced model for the deconvolution of the real profile of the measured spectral lines by applying Tikhonov regularizing algorithm which is one of the most efficient methods to solve the ill-posed inverse tasks<sup>6,7,8</sup>. Taking into account the realization time, stability and accuracy of the solution, the quantity of additional information, we can see that the Tikhonov regularization method is one of the more effective methods. Using a minimum of a priori required information, we get the stable, accurate solution of the inverse ill-posed task. Choosing the regularization parameter is the main difficulty of the regularization methods applying in practice. For the real spectral line calculations, in this research the regularization parameter was obtained by means of discrepancy minimization and the instrumental function was approximated<sup>9</sup> by the Lorenz function with the FWHM of 0.03 cm<sup>-1</sup>.

## 4. RESULTS AND DISCUSSION

### 4.1 As lamps

On the Fig.2 we can see measured arsenic 193.7 nm and 197.2 nm spectral lines relative intensities changes with excitation generator power values from 5W to 10 W. It was observed that when increasing excitation generator power up to 8 W, relative intensities of 193.7 nm and 197.2 nm arsenic spectral lines are increasing.

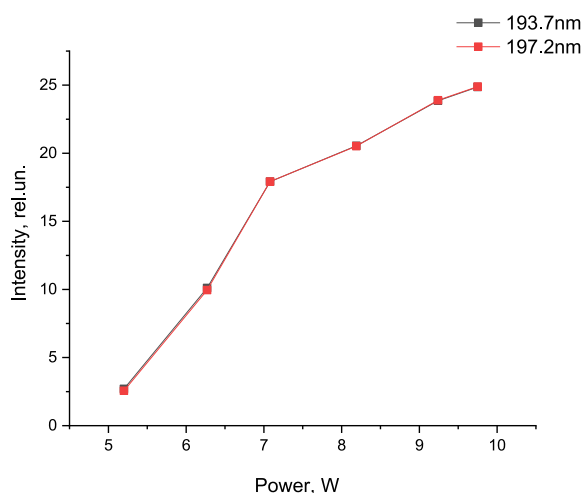


Figure 2. Arsenic spectral line relative intensity changes with excitation generator power values from 5W to 10 W

The example of comparison of measured and deconvoluted As 197.2 nm lines can be seen on Figs.3-4.

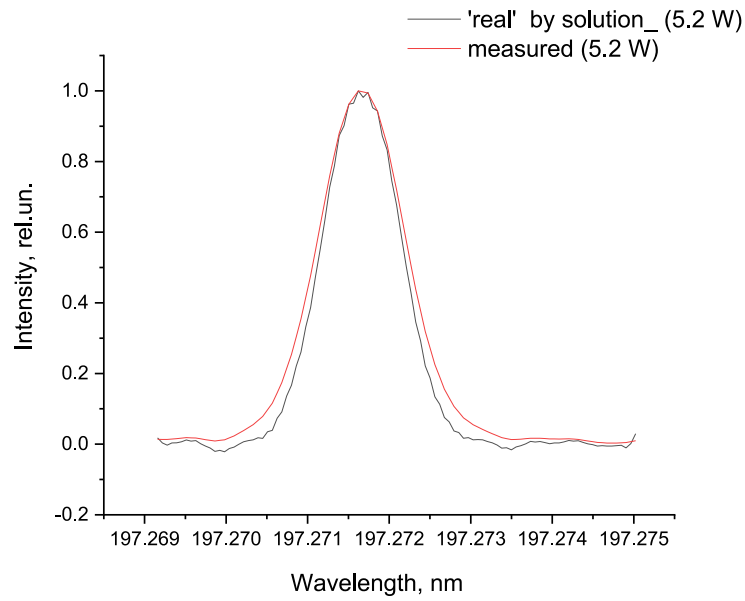


Figure 3. Comparison of measured and deconvoluted 197.2nm As lines at excitation generator power values 5.2W

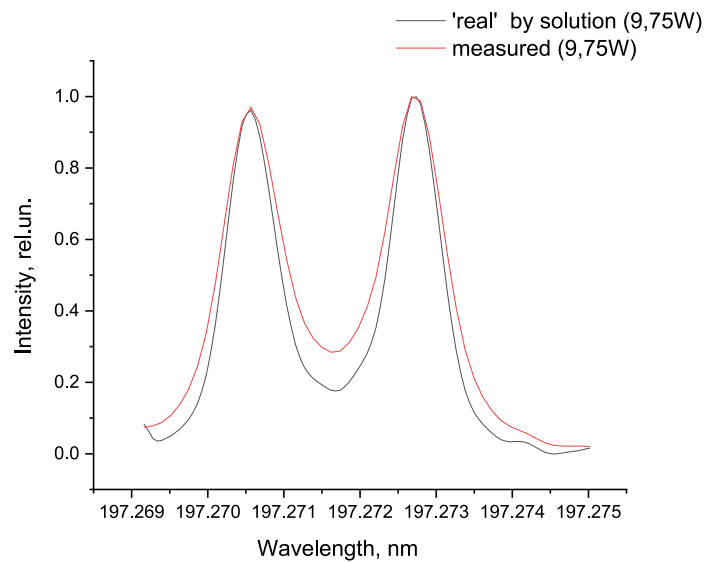


Figure 4. Comparison of measured and deconvoluted 197.2nm As lines at excitation generator power values 9.75W

As we can see, the measured lines are broader, and value of self absorption is smaller (excitation generator power values 9.75W) or covered (excitation generator power values 5.2W).

The dependence of the forms of deconvoluted As 197.2 nm lines on power is showed on Fig.5.

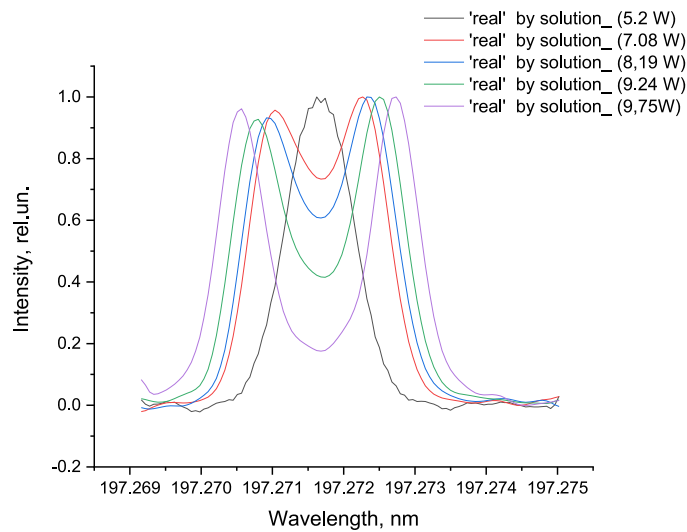


Figure 5. The dependence of the forms of deconvoluted As 197.2 nm lines on power

The center of the spectral line profile is the most interesting part for the deconvoluted spectral line for AAA. The instrumental function can conceal detailed structure of the spectral line, like the dip in the line center caused by the self-absorption (self-reversal). Analysis of deconvoluted As lines shows that the mean value of  $I_{\max}/I_0$  is bigger in compare with measured ones. It means, that the self-absorption is bigger in profiles, obtained from solution ill-posed inverse task (Figs.6-7). The  $I_0$  is the intensity of the spectral line profile at the center of the line;  $I_{\max}$  is the intensity at the line maximum.

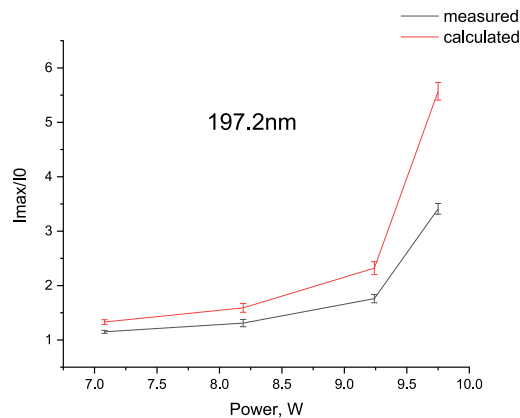


Figure 6. The obtained qualitative self-absorption of As 197.2 nm spectral line dependence on the excitation generator power for measured and calculated profiles

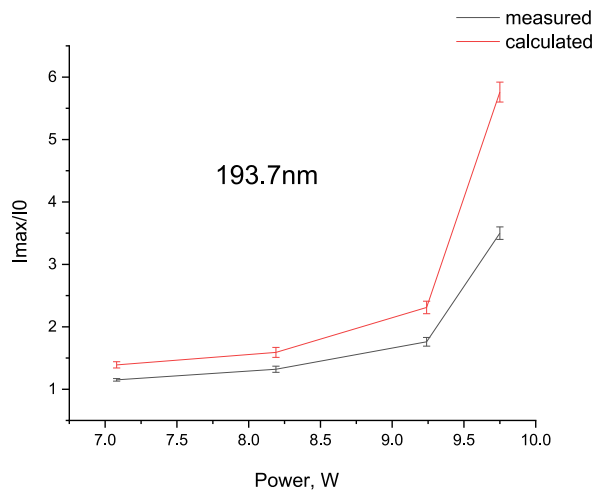


Figure 7. The obtained qualitative self- absorption of As 193.7 nm spectral line dependence on the excitation generator power for measured and calculated profiles

On the Figs.8-9 we can see the comparison of integrated areas of measured and calculated (after deconvolution procedure implementation) profiles of arsenic 193.7 nm and 197.2 nm spectral lines, accordingly. As can be seen values of integrated areas of calculated profiles are smaller than measured ones. This shows that instrumental function changes the width of the spectral line.

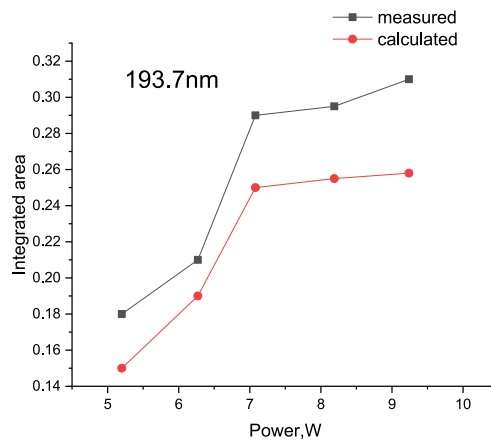


Figure 8. The comparison of normalised integrated areas of measured and calculated profiles of As 193.7 nm on dependence of power.

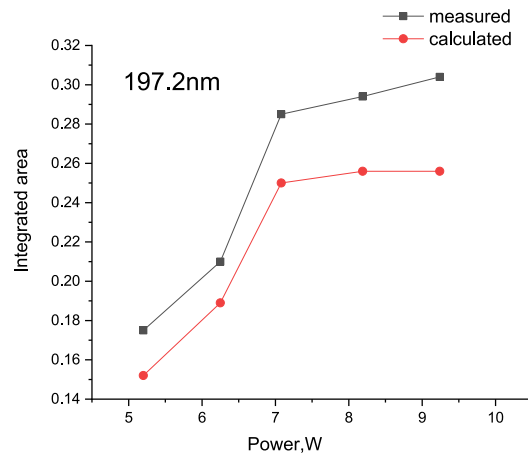


Figure 9. The comparison of normalised integrated areas of measured and calculated profiles of As 193.7 nm on dependence of power. The appearance of the self-absorption in the light source increases the broadening of the spectral line. That is why integrated area is slowly decreasing at around 9W.

#### 4.2 Tl lamps

On the Fig.10 we can see thallium 377.6 nm spectral lines forms and relative intensities changes with excitation generator power values from 12W to 24 W.

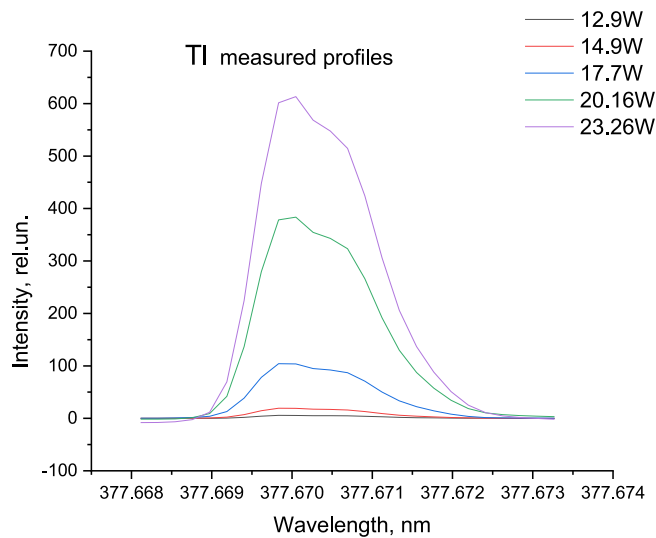


Figure 10. Thallium spectral line form relative intensity changes with excitation generator power values from 12W to 24 W

The example of measured and deconvoluted Tl 377.6 nm spectral lines is showed below Fig.11. The excitation generator power value is 17.7W.

As we can see, the same as in case of As lines, the measured Tl lines are broader than the deconvoluted ones. The self-absorption just starts to occur in case of measured profile and it can be clearly seen after deconvolution procedure.

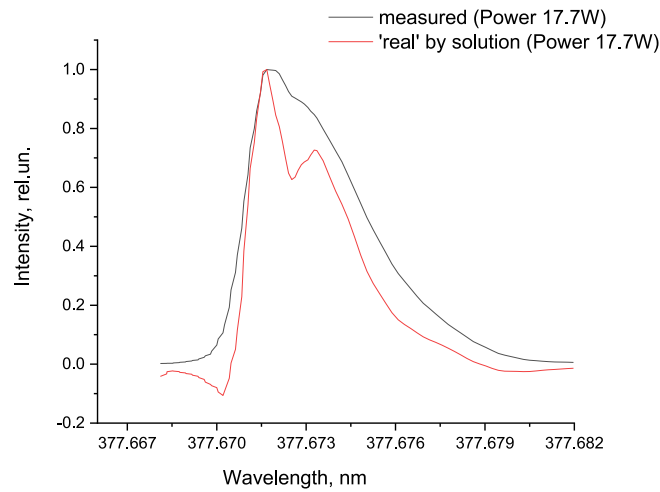


Figure 11. Comparison of measured and deconvoluted Tl lines at excitation generator power values 17.7W

On the Fig.12 we can see the comparison of integrated areas of measured and calculated (after deconvolution procedure implementation) profiles of thallium 377.6 nm spectral lines.

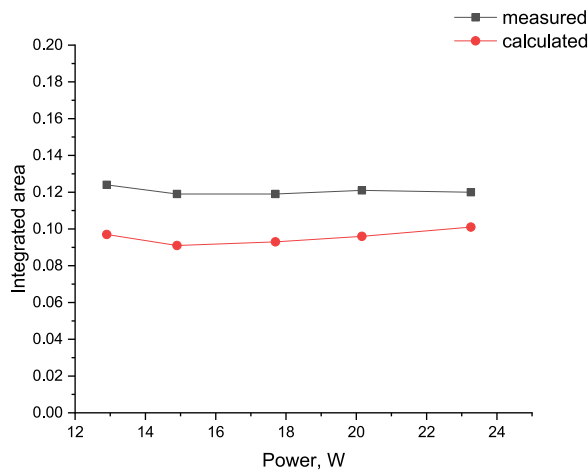


Figure 12. The comparison of integrated areas of measured and calculated profiles of Tl 377.6nm on dependence of power

The same as in case of As lines - the values of integrated areas of calculated profiles are smaller than measured ones. This is due to the instrument function. It seriously impacts on the further analysis and plasma parameters obtaining.

## 5. SUMMARY

In this work we investigated spectral line shapes and intensities of As and Tl high-frequency electrodeless light sources, manufactured in our laboratory, in dependence on the excitation power. Experimental real spectral line shapes were obtained using the Tikhonov's regularization method.

For As light sources, we observed that the intensities for UV 193,7 nm and 197,2 nm lines increases by increasing the excitation power despite the effect of self-absorption.

In cases when the self-absorption just starts to occur, it can be masked by the instrument function, leading to the appearance of seemingly non-reabsorbed profile, however after the deconvolution procedure it can be seen that self-absorption has distorted the profile. Applying the described approach will allow to establish the optimal manufacturing conditions and operation regimes of high-frequency electrodeless discharge lamps filled with a particular element.

This work results show that the instrumental function covers detailed structure, it changes the width of the spectral line and it can't be neglected in case of low temperature plasma.

These effects have to be taken in account when determining optimal working parameters for HFEDLs usage in atomic absorption spectrometers and also for As UV light using for disinfection of air

## ACKNOWLEDGEMENTS

The research was partly supported by project „Atomic physics, optical technology and medical physics (LU IAPS)”. A.Skudra and G.Revalde acknowledges Latvian State Research Program Project “Integration of reliable technologies for protection against Covid-19 in healthcare and high-risk areas”.

## REFERENCES

- [1] Chakraborti et al., "Arsenic calamity in the Indian subcontinent: What lessons have been learned?" *Talanta* 58: 3-22 (2002).
- [2] Nordstrom, D.K., "Worldwide Occurrences of Arsenic in Ground Water" *Science* 296: 2143-2145 (2002).
- [3] Ivanenko N.B. et al., "Biological monitoring of arsenic pollution based on whole blood arsenic atomic absorption assessment with in situ hydride trapping", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 10, (2014).
- [4] Ganeev A. et al., "High-frequency electrodeless discharge lamps for atomic absorption spectrometry" *Spectrochimica Acta B: Atomic Spectroscopy*, 58, 5, 879-889 (2003).
- [5] Zorina N., "Deconvolution of the spectral line profiles for the plasma temperature estimation", *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research A* 623,763-765 (2010).
- [6] Revalde G., et al., "Line Shape Measurement un Modelling for Plasma Diagnostics", *IOP Publishing, J. Phys.: Conf. Ser. Vol.548* 012034, (2014).
- [7] Revalde G. et al., "Multicomponent line profile restoring by means of ill-posed inverse task solution", *Journal of Physics: Conference Series* 810(1),012056 (2017).
- [8] Zorina N. et al., "Validity of the deconvolution method for multicomponent spectral lines" *J. Phys.: Conf. Ser.* 1289 012045 (2019).
- [9] Revalde G. et al., "Deconvolution of the line spectra of microsize light sources in the magnetic field", *Romanian Reports in Physics*, Vol. 66, No. 4, P. 1099–1109, (2014).



PAPER • OPEN ACCESS

## Studies of Thallium Line Spectra in Thallium – Mercury Discharge

To cite this article: N Zorina *et al* 2019 *J. Phys.: Conf. Ser.* **1289** 012044

View the [article online](#) for updates and enhancements.

### You may also like

- [High Affinity of Thallium Ions to Copper Hexacyanoferrate Films](#)

Marcin Zadroncki, Iwona A. Linek, Jadwiga Stroka et al.

- [TlII excitation cross-sections in collisions of slow electrons with thallium atoms](#)

Yu M Smirnov

- [Electrochemical Codeposition and Spectroscopic Characterization of Cu-Tl Oxide Films Prepared in Aqueous Basic Solutions](#)

Innocenzo G. Casella, Tommaso R. I. Cataldi and Alessandro Laurita



The Electrochemical Society  
Advancing solid state & electrochemical science & technology

242nd ECS Meeting

Oct 9 – 13, 2022 • Atlanta, GA, US

Abstract submission deadline: **April 8, 2022**

Connect. Engage. Champion. Empower. Accelerate.

**MOVE SCIENCE FORWARD**



Submit your abstract



# Studies of Thallium Line Spectra in Thallium – Mercury Discharge

N Zorina<sup>1</sup>, A Skudra<sup>1</sup>, G Revalde<sup>2</sup>, A Abola<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Atomic Physics and Spectroscopy, University of Latvia, Skunu str 4, Riga, LV 1050, Latvia

<sup>2</sup> Institute of Technical Physics, Department of Materials Sciences and Applied Chemistry, Riga Technical University, P.Valdena 3, Riga, Latvia

natalja.zorina@gmail.com

**Abstract.** In this paper, we present a study of broadening of thallium emission spectral line shapes in the Tl-Hg discharge. The spectral lines were emitted from high frequency electrodeless lamps, containing Tl, Hg, Ar mixtures and measured by means of Fourier transform spectrometer. The deconvolution procedure, by means of ill posed inverse task solution, was performed to obtain the real (without instrumental function) profiles for further analyze. The solution was implemented using Tikhonov regularization algorithm. The Tl 276.8 nm, 351.9 nm, 352.9 nm spectral lines were analyzed in detail in dependence on the discharge power. The additional broadening of Tl 276.8 nm and 351.9 nm lines were observed due to the excitation transfer in collisions of ground state Tl atoms with excited Hg atoms.

## 1. Introduction

An electrodeless lamp (EDL) consists of a quartz bulb filled with an inert gas, typically argon gas, at low pressure and the element or a salt of the element for which the lamp is to be used. The bulb is inserted into a coil that is generating an electromagnetic high frequency (HF) field, resulting in a low-pressure inductively coupled discharge in the lamp. HFEDLs are known to be bright radiators with the line spectrum characterized by high intensities and narrow line shapes. Detection limits in graphite furnace Atomic Absorption Spectrometry with HFEDLs were better by a factor of 1.5–8 depending on the element in comparison with the hollow cathode lamps. If isotope enriched HFEDLs are used, spectral line widths are found to be several times narrower giving an increase in AAS sensitivity by factors of 1.5–3.2 [1]. Emitting spectral line shape measurement and modelling for plasma diagnostics was made [2]. If lamps are filled not only with one working element but with several metals or working elements, lamps are called multi-element HFEDLs. In the multi-element HFEDLs, two or more working elements are alloying without overlapping emitting spectra. Multi-element HFEDLs are promising since they provide advantages of cost and speed for atomic absorption analysis. However the interactions between elements, in this case, thallium and mercury, have to be investigated to optimize the filling and working conditions. One of the possible interactions in the Hg-Tl HFEDLs could be energy transfer, observed in the metal vapors.

The first observation of energy transfer between mercury and thallium was made by Cario and Franck in their classical experiments on sensitized fluorescence of metal atoms in the vapor phase [3]. A mixture



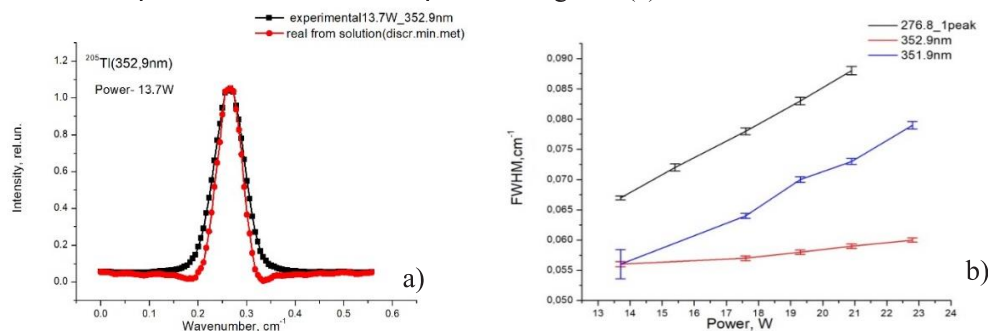
of mercury and thallium vapor, when irradiated with the light of the mercury resonance line, shows the emission spectra of both atoms. Thallium atoms do not absorb the exciting light thus they can get excited only by an excitation transfer from mercury atoms [3]. Earlier, in our laboratory, the sensitized fluorescence was investigated and the broadening of Tl lines shapes was observed in mercury-thallium vapor [4]. More recent spectroscopic studies of Tl containing high frequency electrodeless lamps and the discharge plasma temperature measurement were made in [5,6]. However, the spectral line shape broadening was not studied in this work.

In this paper we present the results of an investigation and diagnostics of high-frequency electrodeless discharge lamps, containing Hg and Tl (enriched with Tl-205 isotope), developed in our laboratories as light sources for their use in atomic absorption spectrometry (AAS). The spectral diagnostics include line intensity and spectral line shape measurements and modelling [7]. To study the possible Tl spectral line broadening due to the energy transfer effect between Hg-Tl atoms, the spectral line shapes were measured and deconvoluted [in detail [8,9]] from the instrumental function, allowing getting the real spectral lines.

## 2. Experiment

For this study, the lamp was prepared, filled with thallium isotope: Tl<sup>205</sup>I+Hg+Ar. The buffer gas was argon with the pressure of about 3 Torr. The plasma was excited by placing the lamp in the electromagnetic field of 100 MHz frequency. Lamps were operated at the excitation generator power values from 13 W to 24 W. The spectral line profiles were recorded using a Bruker IFS-125HR Fourier Transform Spectrometer. For the real spectral line calculations, the instrumental function was approximated by the Lorentz function with the full widths at half maximum (FWHM) of 0.03 cm<sup>-1</sup>.

The deconvolution procedure of the measured profiles was implemented. The profile obtained by convolution is compared with the measured profile in figure 1(a).

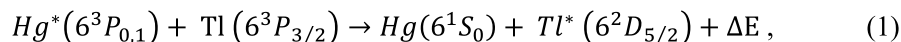


**Figure 1.** (a) A comparison between the measured (red line) profile and the profile, obtained by means of the ill posed inverse task solution. (b) The estimated FWHM, depending on power, for thallium 352.9 nm, 351.9 nm and 276.8 nm spectral lines .

In figure 1(b) we can see the thallium spectral line FWHM, depending on power, for the 352.9 nm, 351.9 nm, 276.8 nm lines. To obtain the FWHM, the real spectral line profiles were used after deconvolution procedure. The temperature of plasma, obtained from the FWHM of the Doppler broadening of Ar lines, is 1115 K. According to our previous measurements, the electron density of plasma is about 10<sup>12</sup> m<sup>-3</sup> [10].

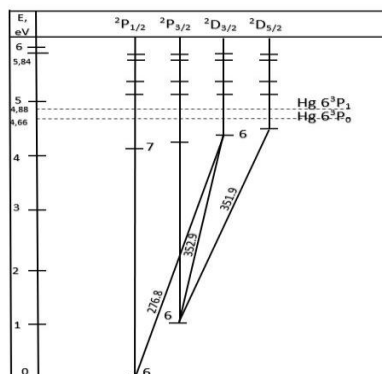
## 3. Results and discussion

Analysis of the 351.9 nm ( $6^2D_{5/2}-6^2P_{3/2}$ ) and 276.8 nm ( $6^2D_{3/2}-6^2P_{1/2}$ ) spectral line profiles in dependence on power showed that these lines are broader than 352.9 nm ( $6^2D_{3/2}-6^2P_{3/2}$ ) line. The simplified diagram of the energy levels of thallium can be seen in figure 2 [11]. The additional broadening indicates that there is an energy transfer process from the excited mercury atoms (Hg\*( $6^3P_{0,1}$ )) to thallium atoms in ground state like (see figure 2):



where  $\Delta E$  is the kinetic energy difference.

The kinetic energy difference  $\Delta E$  gives rise of the observable broadening of the spectral line shape. Similar excitation takes place also for the level  $Tl^*(6^2D_{3/2})$  but because this level is connected with the Tl ground state via resonance transition (276.8 nm,  $6^2D_{3/2}-6^2P_{1/2}$ ), radiative relaxation and subsequent re-absorption takes place and the additional broadening of the line 352.9 nm ( $6^2D_{3/2}-6^2P_{3/2}$ ) was not observed.



**Figure. 2** The simplified diagram of energy level for thallium with a couple of important mercury energy levels marked.

This result proves that also in the HFEDs plasma similar process takes place like observed earlier in metal vapours for thallium spectral line broadenings [12]. When an excited mercury atom collides with an thallium atom in its ground state, the part of the excitation energy can be transferred into kinetic energy or internal energy of thallium, which leads to the broadening of the spectral line. The elaboration of a detailed theoretical model will be the next step of our work.

## Conclusions

In our study of the Tl and Hg high frequency discharge plasma we observed an additional broadening of the Tl 276.8 nm and 351.9 nm lines due to the excitation transfer from the excited Hg atoms in collisions with the ground state Tl atoms. This effect is similar as observed earlier in vapour phase fluorescence experiments without discharge plasma. This effect has been taken into account in the case of preparing multi-element HFEDs for atomic absorption spectrometry.

## Acknowledgements

The research was partly supported by project „Atomic physics, optical technology and medical physics (LU IAPS)”

## References

- [1] Ganeev A et al. 2003 *Spectrochimica Acta B* **58**, 879–889
- [2] Revalde G et al. 2014 *J. Phys. Conf. Ser.* **548**, 012034
- [3] Cario G, Franck J 1923 *Zeit. Phys.* **17** 202
- [4] Kraulinya E K et al. 1976 *Optics and Spectroscopy* **40/4**, 767-769
- [5] Lakowicz, Joseph R 1999 *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (2<sup>nd</sup> ed.), New York, NY: Kluwer Acad./Plenum Publ. 374–443
- [6] Zinge M et al. 2014 *Proc. of SPIE* **9421**, article nr 94210G, DOI: 10.1117/12.2083948
- [7] Skudra A, Revalde G 1999 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **61/6**, 717-728
- [8] Revalde G et al. 2014 *Romanian Reports in Physics* **66/ 4**, 1099–1109
- [9] Revalde G, Zorina N, Skudra A 2017 *J. Phys. Conf. Ser.* **810**, 012056
- [10] Skudra A et al. 2018 *9<sup>th</sup> Nordic Conference on Plasma Spectrochemistry*, Abstracts p. 116
- [11] Frish E 1970 *Spektroskopija gazozrjadnoj plazmi [Spectroscopy of the gas discharge plasma]*, Leningrad: Nauka [Leningrad: Science], 335
- [12] Kraulinya E K et al. 1979 *Optics and Spectroscopy*, **47/1**, 51-55

---

# Analysis of Mercury Pollution in Air in Urban Area of Riga Using Atomic Absorption Spectrometry

Egils Bogans, Janis Skudra, Anda Svagere and Zanda Gavare

---

## Abstract

Toxicity of mercury and its compounds is well known, and they are considered as substances of heightened concern. Though mercury is to some extent released into the environment by natural processes such as volcanic eruptions, additional releases from anthropogenic sources have increased the environmental exposure and deposition significantly. There are many commonly used items containing mercury, for instance, mercury light bulbs, switches, and mercury thermometers, the disposal of which into trashcans can cause an increase of mercury concentration in the air of the local area. The paper reports mercury pollution surveys performed in several districts of Riga (the capital of Latvia). Using an RA 915+ Zeeman atomic absorption spectrometer, the concentration of mercury was measured in the air above objects of interest. The measurements mainly made from driving a car equipped with a GPS receiver have allowed the assignment of Hg concentration to a particular place to provide a digitised pollution database in geographic coordinates at different times. Results of the surveys show the background concentration of atmospheric mercury in Riga generally did not exceed  $5 \text{ ng/m}^3$  while some places of increased mercury pollution need particular attention and clean-up. Examples of such surveys are shown.

---

## Keywords

Environmental pollution · Mercury · Atomic absorption spectroscopy

---

E. Bogans (✉) · J. Skudra · A. Svagere · Z. Gavare  
Laboratory of High-Resolution Spectroscopy and Light Source Technology,  
Institute of Atomic Physics and Spectroscopy, University of Latvia,  
Raina Blvd. 19, Riga, Latvia  
e-mail: egils.bogans@gmail.com

## 1 Introduction

Mercury is a naturally available element, unique for its property to be the only liquid metal at room temperature. In nature it is normally found in a bound state as a part of minerals, e.g., in cinnabar. If those minerals are processed or otherwise destroyed, mercury is released into free circulation being dispersed through atmosphere, water and soil.

To some extent the release of mercury into environment is caused by natural processes such as volcanic eruptions. At the same time, due to its specific properties, mercury has been mined and is widely used by humans in industrial processes, medicine, etc., and allowed to spread with the products produced or as a by-product. Other human activities, like burning fossil fuels, also releases mercury, and presently such anthropogenic sources account for a significant share of increased environmental exposure and deposition (Hylander and Meili 2003; Lindberg et al. 2007).

Still, there is no essential biological function known to be performed by mercury, while mercury and its compounds are highly toxic and dangerous to human health for which reason a growing international effort is taken to limit the use of mercury and to stop the spread of mercury pollution. Part of such effort is the European Community Strategy Concerning Mercury (2010).

When significant anthropogenic sources of mercury are considered, a number of mercury uses are mentioned most often. Mercury pollution is still important in mercury mining regions, e.g., Almaden (Millán et al. 2006), Idrija (Kotnik et al. 2005), Guizhou (Qiu et al. 2006). Though intended to be phased-out, chlor-alkali process in some places is still in use for alkali production (Hylander and Meili 2003). Artisanal gold mining is a hard-to-replace economical factor in poor countries (Veiga et al. 2006). If previously mentioned uses are specific to particular locations and regions, consumption of fossil fuels—petrol and coal, is a wide-spread cause of anthropogenic mercury release all over the world (Sznoppek and Goonan 2000).

In 2011 37 % of electricity in Latvia was produced by power plants using fossil fuels (Latvijas Statistika 2013)—but they are not of a significant size at the global scale and the major share of energy in Latvia is still being produced from renewable sources. There are no large industrial facilities that would use mercury in some form as a material or consumable. So, one might ask the question—what is the situation in Riga? Is mercury of concern in Latvia at all?

The paper provides information about a number of mercury monitoring efforts in Riga, the capital city of Latvia.

---

## 2 Experimental

An RA 915+ atomic absorption spectrometer employing Zeeman Effect and high-frequency modulation of light polarization to correct for background signal and to prevent undesired interferences was exploited for the surveys of mercury pollution.

The mercury 254 nm resonance band from a mercury light bulb placed into strong permanent magnetic field is split up into three differently polarized components ( $\pi$ ,  $\sigma^-$ , and  $\sigma^+$ , respectively). With the  $\pi$  component being discarded, the  $\sigma^-$  and  $\sigma^+$  beams of different but close wavelengths, one of which coinciding with the natural mercury absorption maximum, while the other being just off the normal mercury absorption curve, propagate along the same optical path. The difference between signal intensities from the two is measured by switching polarization. In absence of mercury in the analytical cell, intensities of both  $\sigma$  components are equal; when absorbing atoms appear in the cell, the difference between the intensities of the  $\sigma$  components increases with the mercury concentration. The device has been featured in several articles, e.g. Sholupov et al. (2010), and the method is approved by the European Standard 15852 (2010).

Important characteristics of the equipment include:

- High sensitivity with the mercury detection limit in air being between 1 and 2 ng/m<sup>3</sup>.
- The ability to perform measurements in real-time right at the place of interest and the readout of measurements occurs each second.
- Portability, thus allowing measurements of mercury concentration to take place in the field without the need of pre-concentration or sample collection for later processing in lab—the analyser of dimensions of 460 × 210 × 110 mm itself weighs only 7.5 kg and can be carried in a haversack during the measurement process. Apart from using the standard 50/60 Hz AC outlet of 220/110 V it can be powered from a built-in 10/14 V DC source.

Though the equipment is suitable for completely portable hand-held use, the monitoring was often made driving a car to cover a wider area. In such cases, the coordinates of the particular location were registered by a Magellan Meridian Color or Magellan eXplorist GPS receiver and processed together with mercury concentrations as arrays of value-time data on a connected PC.

A custom-built inlet was placed in the side window of the car for monitoring mercury while driving the roadside air sampling being taken about 1.5 m above the ground. When measuring mercury on a pedestrian walk, the air was sampled at the height of about 0.7 m above the ground, and for specific objects—right above the area of interest within the distance of 2–5 cm.

The accuracy of measured mercury concentration depends on the on-site weather conditions, potentially showing diminished values due to dispersal by wind, and with detection boundary of the analyser set to the lowest limit of 1–2 ng/m<sup>3</sup>. The accuracy of geographical location determined by the limitations of the GPS receivers was said to be within  $\pm(3-10)$  m.

The visualisation of mercury concentration maps, where appropriate, was performed using the on-line service of GPSVisualizer.com ([http://www.gpsvisualizer.com/map\\_input?form=data](http://www.gpsvisualizer.com/map_input?form=data)), which in turn relies on Google maps functionality.



**Fig. 1** Mercury concentrations in Riga city centre (May 25, 2011, from drive-by car)

### 3 Background Air Concentration of Mercury in Riga

The numerous drive-around measurement sessions during 2005–2012 cover different seasons, weather conditions, and times of the day. Whilst the assembled dataset is not sufficient to provide a systematic view on temporal variations of mercury background concentration, it is nevertheless extensive enough for an estimate of the average overall mercury background concentration of 2–5 ng/m<sup>3</sup>. The value is slightly higher than the overall background value of the Northern hemisphere (Lindberg et al. 2007), but quite reasonable for urban area. Locations where the values significantly reach out of that range can be considered as local pollution spots. An example of mapped concentrations in the central part of Riga is given in Fig. 1.

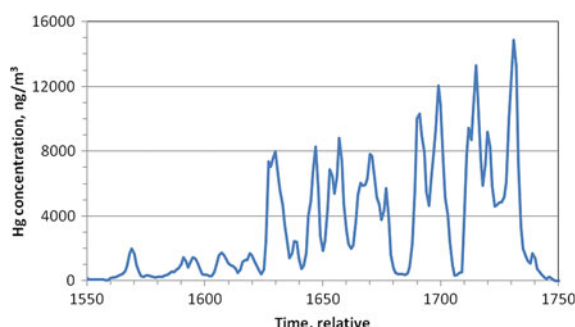
### 4 Detected Mercury Spills

Two spills of significant amounts of mercury in Riga have been detected and monitored.

On the 17th of June, 2005, the Leta news agency reported that 0.5 kg of liquid mercury had been scattered between living blocks on Spilves street over an area of around 30 m<sup>2</sup>, the clean-up was ongoing at the time (Leta 2005). A drive-by measurement of mercury concentration was made after 3 days. The site was approached at a distance of up to approximately 10 m; because of high concentrations, no attempts to walk closer were made. Results are presented in Fig. 2.



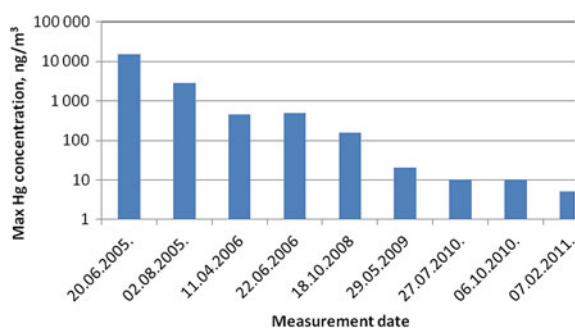
**Fig. 2** Mercury concentrations in air on Spilves street (June 20, 2005, car drive-by only, no on-site walk)

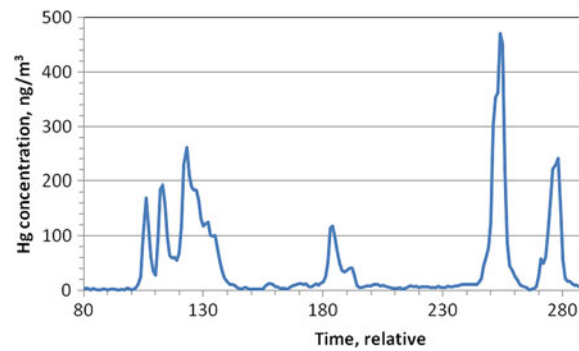


The fluctuations of values measured in open space are caused by wind dispersing the mercury vapour, the maximum registered concentration being almost  $15,000 \text{ ng/m}^3$ . After 1.5 months, on the 2nd of August, 2005, the mercury concentration having diminished though, still reached peaks over  $2800 \text{ ng/m}^3$ . The mercury was observed being spread over surrounding footpaths in a star-like pattern by pedestrians crossing the spill area. Mercury concentrations exceeding  $400 \text{ ng/m}^3$  were still found by measurements made on the 11th of April, 2006, 10 months after the spill. Measurements at the site were continued on a semi-regular basis throughout the following years providing a chart of maximum registered concentrations shown in Fig. 3 (Bogans et al. 2011). The authors supposed that after 6 years, the mercury spill would have evaporated, and the concentrations would have returned to background levels. However, the measurements of the 2nd of May 2012 (Fig. 4) still show mercury evaporating. Apart from the amount of mercury evaporated in the ambient air around the spill site, some mercury had accumulated in the nearby wastewater manhole. As shown in Fig. 5, evaporation in a closed space creates significant mercury concentrations therein.

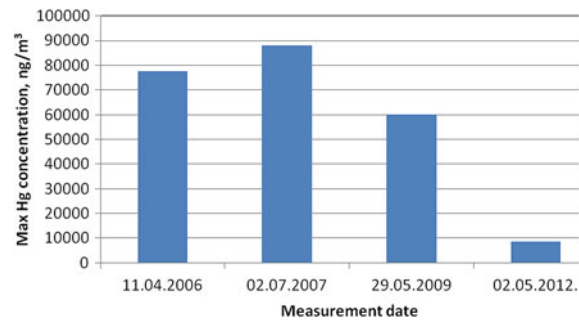
Another significant spill in Riga known to the authors occurred on Gobas Street. On the 25th of April, 2012, the BNS agency reported approximately 0.5 l of liquid mercury having been spilled the day before near a bus stop (BNS 2012). A survey of the situation was made after 8 days. Results obtained from driving the car are presented in Fig. 6, with the maximum registered concentration being  $354 \text{ ng/m}^3$ .

**Fig. 3** Evolution of the registered Hg concentration maximums in air at Spilves street spill site

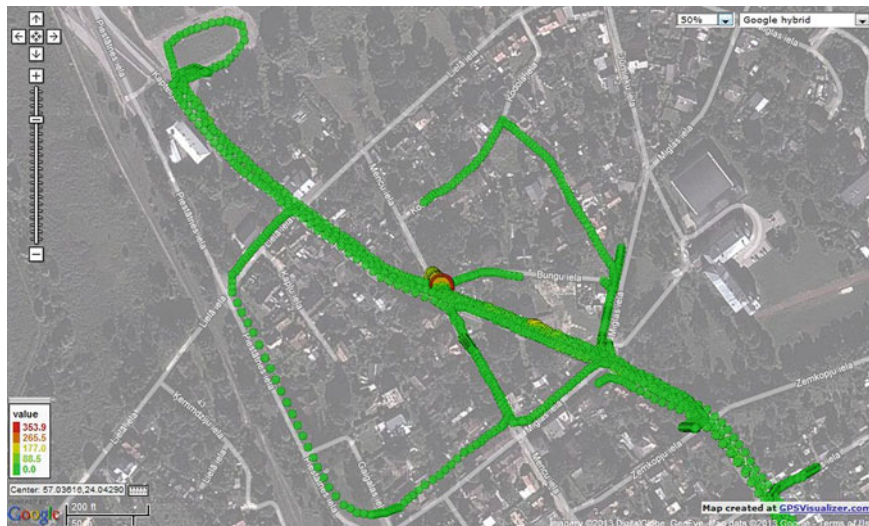




**Fig. 4** Mercury concentration in air on Spilves street (May 2, 2012, on-site walk)

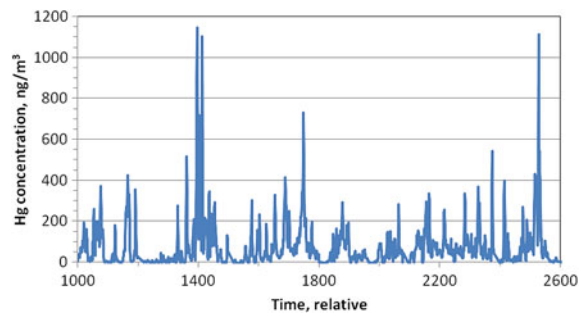


**Fig. 5** Registered Hg maximum concentrations in air of wastewater manhole at Spilves street spill site



**Fig. 6** Map-projected mercury concentration in air on Gobas street (May 2, 2012, registered from drive-by car)

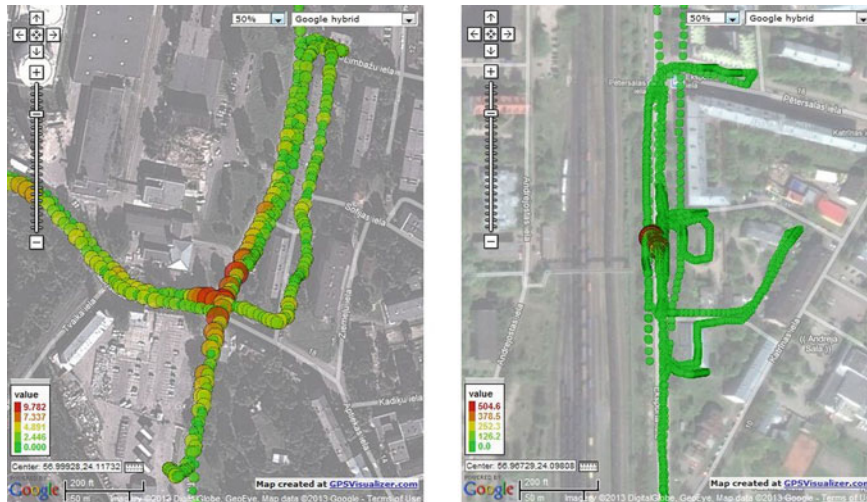
**Fig. 7** Mercury concentration in air on Gobas street (May 2, 2012, walk over the street)



Investigating the site on foot revealed concentrations over  $1100 \text{ ng/m}^3$  (Fig. 7). Nevertheless, despite the larger spill, even taking into account the time passed since the incident, the site was much cleaner compared with that on the Spilves Street, possibly due to specifics of the location—asphalted road surface instead of vegetation-covered soil.

## 5 Locations of Minor Mercury Pollution

Mercury spills such as the ones on Spilves and Gobas streets are not frequent; only small spots of somewhat higher mercury concentrations are usually found. Judging from the location and size of the contaminated area, they are mostly related to



**Fig. 8** Slightly increased Hg concentrations on the intersection of Tvaika and Aptiekas streets (February 7, 2011, from drive-by car)—*left*, and mercury pollution on Eksporta street (May 25, 2011, from drive-by car)—*right*

disposal of some mercury-containing waste. Examples of such places are shown in Fig. 8. Mercury being either scattered over some area (as in the case of Tvaika-Aptiekas intersection), or mixed with soil (e.g., on Exporta Street), the walk-around surveys of such sites usually do not provide much information about causes of the pollution.

---

## 6 Mercury in Waste

Many of the commonly used objects contain mercury, for instance, mercury lamps, switches, and mercury thermometers. Disposed objects are usually thrown into trashcans, that in turn go to landfill.

An investigation of waste delivered to landfills was made by measuring mercury concentration in air over arriving trucks transporting waste. Increased mercury concentrations were detected in one out of every 5 or 6 trucks (Gavare et al. 2007).

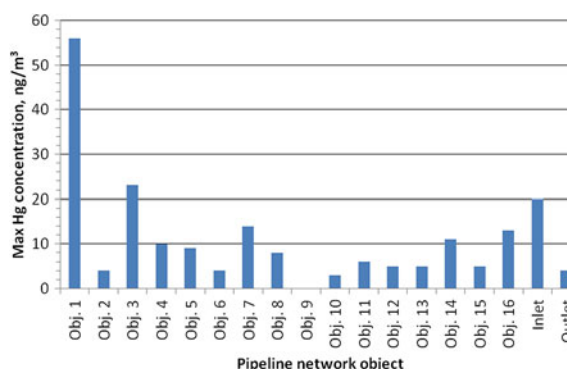
Medical services, especially dentistry (Shraim et al. 2011), are still widely using mercury. Accordingly, mercury is detected in medical waste. Measurements over trash cans around dentistry institutions have been presented by Bogans et al. (2006). Hopefully the situation now is changing for the better—Latvia participated in the recently finished UNDP project “Demonstrating and promoting best techniques and practices for reducing health-care waste to avoid environmental releases of dioxins and mercury”, providing guidelines for handling dangerous waste and trying to raise the awareness of pollution to medical personnel.

The current trend to minimise energy consumption (thus minimising mercury emissions from burning fossil fuel) leads to increasing attention of another area—the increasing usage of so-called economy light-bulbs, which, albeit in small quantities, still contain mercury.

In 2011, attempts were made to determine locations of elevated mercury levels in dump-sites of waste to find eventual links with the origin of waste, which did not succeed since the used waste packaging practices scatter mercury over all the whole area of waste disposal making it impossible to trace the origin. The registered concentrations were wildly volatile in the range from the background level up to 90 ng/m<sup>3</sup>.

The authors have been invited by the responsible personnel of wastewater processing facilities to investigate possible sources of mercury. In such facilities wastewater is treated by appropriate biological procedures, and the sludge produced as a side-product is delivered to landfills and used as fertiliser. Mercury in the waste ends up in the sludge and possibly on crop fields. Analysis of water is typically made with limited frequency, testing of multiple samples from different sources of the collection pipeline network taking much time and effort. To track the distribution of mercury pollution, the concentration of mercury was measured in the air of the pipeline network sub-stations. The results of session are presented in Fig. 9. Though it was not possible to quantify the amount of mercury directly in wastewater, the relative elevation of mercury concentration in air can be used as a strong indication that analysis of water from a particular object is necessary.

**Fig. 9** Mercury concentrations in air over waste-water processing plant facilities (June 14, 2011)



## 7 Conclusion

Neither major pollution sources, nor indications that Riga has any significant overall mercury pollution have been discovered during the measurement sessions. Results of surveys show the background atmospheric mercury concentration in Riga not exceeding  $5 \text{ ng/m}^3$ . At the same time, larger and smaller localised pollution sites have been detected with some larger ones persisting for significant periods of time and, accordingly, requiring particular attention and clean-up.

Due to the nature of a global pollutant and bioaccumulation mercury is easily transferred over large distances and locations not having their own mercury sources may end up with significant pollution levels. It is therefore necessary to ensure ongoing monitoring of mercury concentrations even on a low-level scale.

Paying attention to waste collection and processing facilities contributing to mercury pollution is a welcome corporate responsibility. Hopefully professional groups, such as medical workers, will acquire skills of properly handling mercury and mercury derivatives.

What still remains an open question is the awareness of mercury as a harmful pollutant by the general public. Starting with small spills all around and especially with regard to both larger mercury spills mentioned in the paper having occurred in the Pardaugava region of Riga can hardly be attributed to some legal professional activity, and one might ask—where are the deposits of spare mercury stored and by whom?

**Acknowledgments** The work has been partially supported by the European Regional Development Fund project No. 2010/0260/2DP/2.1.1.1.0/10/APIA/VIAA/166.

## References

- BNS (Baltic News Service) news agency (2012) Starp dzīvojamajām mājām izlijis dzīvsudrabs. News item in Latvian on 25 Apr 2012
- Bogans E, Briedis S, Gavare Z, Skudra A (2006) Mercury pollution determination in Riga. In: Abstracts of international conference EcoBalt 2006, pp 71–72
- Bogans E, Gavare Z, Svagere A, Poikane R, Skudra J (2011) Mercury pollution exploration in Latvia with high-sensitivity zeeman atomic absorption spectrometry. *Sci J Riga Tech Univ Environ Clim Technol* 7:39–45
- Communication from the Commission to the European Parliament and the Council (2010) On the review of the community strategy concerning mercury, Brussels 7 Dec 2010, COM (2010) 723 final
- European Standard (2010) Ambient air quality. Standard method for the determination of total gaseous mercury. BS EN 15852:2010
- Gavare Z, Bogans E, Skudra A, Svagere A (2007) Mercury pollution surveys in Riga (Latvia). In: Abstracts of 11th workshop on progress in analytical methodologies for trace metal speciation, Munster, Germany, p 78
- Hylander LD, Meili M (2003) 500 years of mercury production: global annual inventory by region until 2000 and associated emissions. *Sci Total Environ* 304(1–3):13–27
- Kotnik J, Horvat M, Dizdarevič T (2005) Current and past mercury distribution in air over the Idrija Hg mine region, Slovenia. *Atmos Environ* 39(39):7570–7579
- Latvijas Statistika (2013) Electricity production, imports, exports and consumption. Official statistical information of State of Latvia, available online at [www.csb.gov.lv/en/dati/electricity-production-imports-exports-and-consumption-mln-kwh-30667.html](http://www.csb.gov.lv/en/dati/electricity-production-imports-exports-and-consumption-mln-kwh-30667.html)
- Leta News Agency (2005) Starp dzīvojamajām mājām izlijis dzīvsudrabs. News item in Latvian on 17 June 2005
- Lindberg S, Bullock R, Ebinghaus R, Engstrom D, Feng X, Fitzgerald W, Pirrone N, Prestbo E, Seigneur C (2007) A synthesis of progress and uncertainties in attributing the sources of mercury in deposition. *Ambio* 36(1):19–32
- Millán R, Gamarra R, Schmid T, Sierra MJ, Quejido AJ, Sánchez DM, Cardona AI, Fernández M, Vera R (2006) Mercury content in vegetation and soils of the Almadén mining area (Spain). *Sci Total Environ* 368(1):79–87
- Qiu G, Feng X, Wang S, Shang L (2006) Environmental contamination of mercury from Hg-mining areas in Wuchuan, northeastern Guizhou, China. *Environ Pollut* 142(3):549–558
- Sholupov S, Pogarev S, Ryzhov V, Skudra A, Bogans E (2010) Zeeman AA monitors for determination of background mercury concentration in ambient air and gases without absorption traps. In: Proceedings of 15th international conference on heavy metals in the environment (15th ICHMET), Gdansk, Poland, pp 259–261
- Shraim A, Alsuhami A, Al-Thakafy JT (2011) Dental clinics: a point pollution source, not only of mercury but also of other amalgam constituents. *Chemosphere* 84(8):1133–1139
- Sznopek JL, Goonan TG (2000) The materials flow of mercury in the economies of the United States and the World. US Geological Survey Circular 1197, Version 1.0. Available online at <http://greenwood.cr.usgs.gov/pub/circulars/c1197/>
- Veiga MM, Maxson PA, Hylander LD (2006) Origin and consumption of mercury in small-scale gold mining. *J Clean Prod* 14(3–4):436–447

THE INVESTIGATION OF DIFFERENT DISCHARGE MODES  
IN HIGH FREQUENCY ARGON-ZINC DISCHARGE\*

Z. GAVARE, A. SVAGERE, R. ZVEJNIEKS, A. SKUDRA

Institute of Atomic Physics and Spectroscopy, University of Latvia, Skunu 4, LV-1050, Riga, Latvia  
E-mail: zanda.gavare@gmail.com, anda.svagere@gmail.com,  
rolands.zvejnieks@gmail.com, askudra@latnet.lv

*Received July 30, 2013*

High-frequency electrodeless lamps emit bright line spectra, thus being used in different scientific devices. Each device requires specific set of parameters for the light source, influenced by form, applied voltage and other properties. In this work we investigate influence of lamp side-arm on the intensity and stability of lines and look at differences between E and H discharge modes.

*Key words:* high-frequency electrode-less lamps, zinc, discharge, E- and H- mode, emission stability measurements.

## 1. INTRODUCTION

High-frequency electrode-less lamps (HFEDLs) are line spectrum emitting light sources, that are widely used as bright radiators of narrow and intensive spectral lines, covering spectral region from ultraviolet to infrared. Our work is concerned with their preparation and investigation, to understand processes in radio-frequency (RF) inductively coupled low-temperature plasma and to optimize these light sources for usage in atomic absorption spectrometers [1].

For RF inductively coupled plasma two different modes of discharge are distinguished – capacitive E-mode, also called predischARGE and inductive H-mode also known as ring discharge [1, 2].

The E-mode at low RF power is maintained by electrostatic field, and is characterized by low electron density and weaker light emission.

The H-mode on the opposite operates at high RF power, thus having high electron density and bright light emission, and is maintained by electromagnetic field, induced by current flowing in RF coil [1, 3, 4]. Because of its characteristics H-mode is more investigated, while studies of weaker E-discharge are less popular [3].

\* Paper presented at the 16<sup>th</sup> International Conference on Plasma Physics and Applications, June 20–25, Măgurele, Bucharest, Romania.

Usually lamp ignition starts with predischARGE (E-mode) and by increasing the applied power, the critical value can be reached, where the transition to H-mode starts. When the transition occurs, jump of current and sudden changes in plasma properties can be observed. E-H mode transitions are of a high interest, and there can be many papers found in this field [3-6].

In our previous works we investigated the plasma-surface interaction in such lamps [7-9], while in this work we focus on properties of HFEDLs filled with zinc and argon, as we investigate another two of the aspects influencing the operation of the light source – lamp geometry and mode of discharge.

Similarly as for mercury and other heavy metals, lamps with zinc are frequently used in pollution analysis and monitoring devices [1], in addition, their other applications include but are not limited to other analytical instrumentation and wavelength calibration [10]. In [11] the possibility to replace mercury by zinc in high-pressure discharge lamps is discussed, concluding, that zinc is attractive as replacer not only by environmental point of view, but also by its comparable properties.

## 2. EXPERIMENT

### 2.1. HIGH-FREQUENCY ELECTRODE-LESS LAMPS

In general the vessel of HFEDL is made of SiO<sub>2</sub> glass and filled with a working element and buffer gas at low pressure. Usually working element is in form of metal vapour and for buffer gas a rare gas such as argon or xenon is used.

The lamp contains a bulb and a short side-arm (Fig.1a). Depending on requirements of application, sidearm can be sealed off and such lamp is called as being „without side-arm” (Fig.1b).

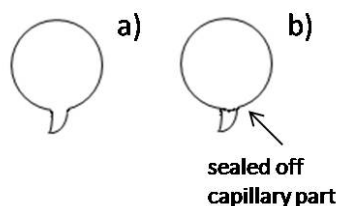


Fig. 1 – Schematic representation of HFEDLs with (a) and without (b) side-arm.

The lamp bulb is located in a high-frequency excitation generator coil to induce an inductively coupled electrode-less discharge. The frequency of generated electromagnetic field is about 100 MHz.



In this work two types of HFEDLs were investigated: SiO<sub>2</sub> bulbs of 10 mm diameter with and without 3 mm long side-arm. Lamps were filled with zinc as working element and argon as buffer gas.

## 2.2. SPECTROMETERS

Measurements were performed using two different spectrometers:

Spectrometer 1: AVANTES AVS-PC2000 plug-in spectrometer with 2048-element linear CCD-array detector (wavelength range 190–850 nm). It was used for intensity stability measurements of spectral lines and for registration of full lamp spectra in given range. Resolution of AVANTES spectrometer is 0.3 nm. Experimental set-up for stability measurements can be seen in Fig. 2.

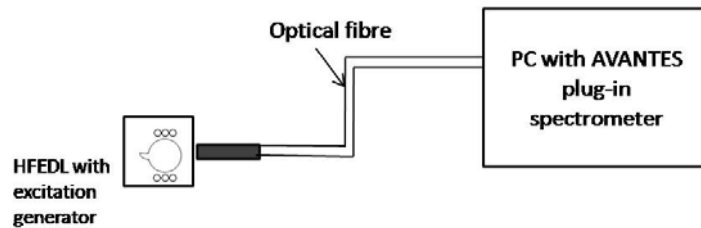


Fig. 2 – Experimental set-up for stability measurements with AVANTES spectrometer.

Spectrometer 2: JobinYvon SPEX 1000M (grating 1600 1/mm, focal length 1 m) with charge-coupled device matrix detector (2048x512 Thermoelectric Front Illuminated UV Sensitive CCD detector, Symphony), wavelength range 200–850 nm. This spectrometer has resolution of 0.008 nm, and it was used to register intensities of selected spectral lines to investigate their behavior depending on excitation generator power and discharge mode. Experimental set-up for these measurements can be seen in Fig. 3.

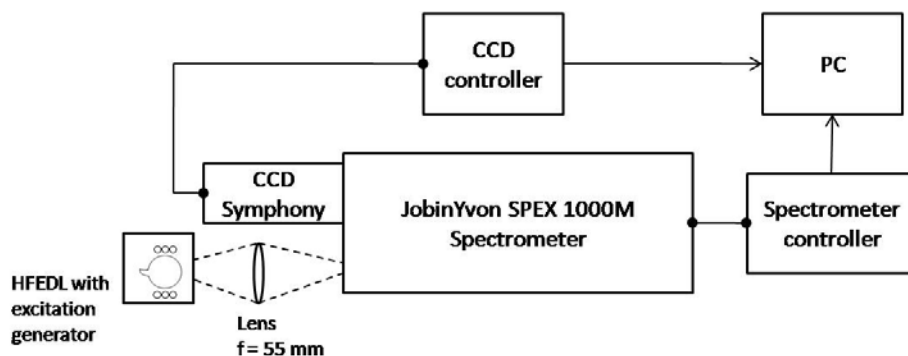


Fig. 3 – Experimental set-up for spectra registration with JobinYvon spectrometer.

## 2.3. MEASUREMENTS

### 2.3.1. Intensity stability measurements

As mentioned above spectrometer AVANTES AVS-PC2000 was used to register data describing stability of spectral line intensities. Each of the experimental light sources was put in the excitation generator and ignited.

Spectral line intensity changes in time were registered as follows: generator voltage was set to a certain value (starting from 23V up to 29V), lamp was left to stabilize for 20 minutes (experience shows that 5 minutes for stabilization almost always are enough), after whom voltage was changed to next higher value.

### 2.3.2. Measurements of spectral line intensities

For registration of intensities spectrometer JobinYvon SPEX 1000M was used as it allows better separate line distinction than AVANTES.

Selected zinc and argon lines were measured in both E and H discharges. Their dependence on excitation generator voltage was observed by changing it in the range of 21V to 29V. After each change of voltage the light source was left to stabilize for several minutes.

## 3. RESULTS

### 3.1. STABILITY OF SPECTRAL LINE INTENSITIES

Measurements showed that stability of spectral lines depends on geometry of light source. In Fig. 4 intensity changes of two zinc lines and two argon lines are presented. While intensity of argon lines is stable in time and changes insignificantly depending on generator voltage, unstable behavior is observed for zinc – intensities change both in time and by increasing the voltage.

The decrease of spectral line intensities at higher values of excitation generator voltage can be explained by zinc migrating away from plasma discharge zone towards the coldest part of the light source – side-arm.

As can be seen in Fig. 5, the intensity stability for both elements is good, when the side-arm is sealed off, since there is no place for zinc to migrate towards to and because of higher concentration of zinc atoms, it is possible to acquire more intense spectral lines of zinc.

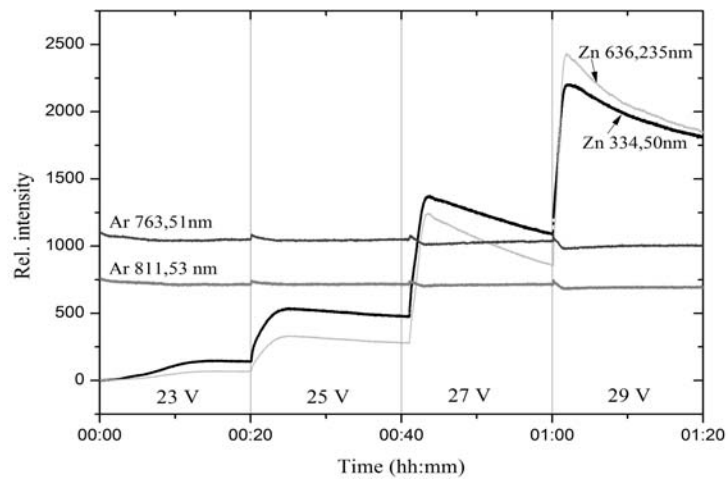


Fig. 4 – Stability of Zn and Ar spectral lines in HFEDL with side-arm.

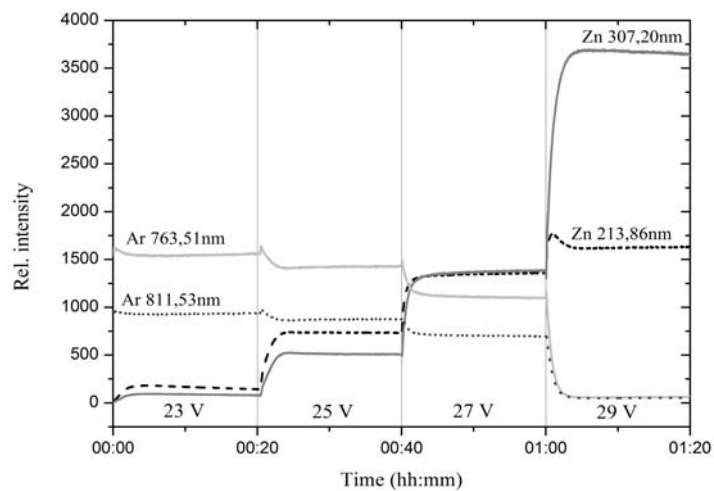


Fig. 5 – Stability of Zn and Ar spectral lines in HFEDL without side-arm.

### 3.2. INTENSITY

In Fig. 6a and 6b full spectra for lamps with and without side-arm in range from 200 nm till 850 nm are shown. It is observable easily that spectral lines for both – working element and buffer gas are more intense for lamp with sealed side-arm.

Because of higher concentration of zinc atoms, concentration of electrons has increased and energy from electromagnetic field is delivered to the light source more efficiently.

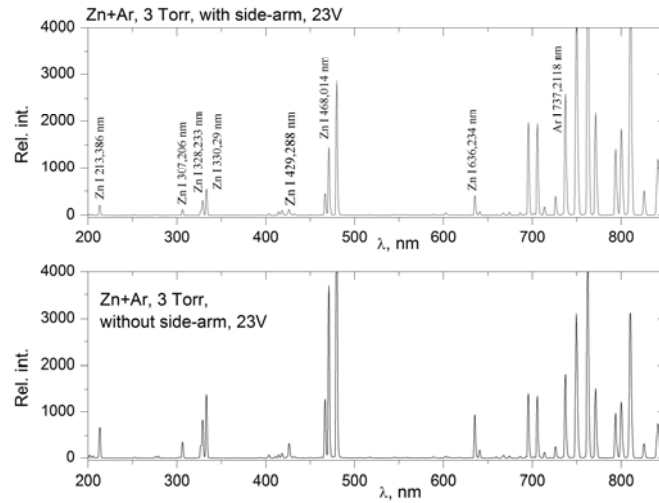


Fig. 6 – a) spectrum of Zn+Ar lamp with a side-arm, b) spectrum of lamp with-out sidearm.

Lamp spectra during two different discharge modes were also registered. While H-discharge is more of a interest, as it provides higher intensities for working element, E-mode can provide properties that could be used for certain applications.

Figures 7 and 8 represent HFEDLs behavior in H-discharge mode. It is seen that the Ar spectral line intensities for lamps without side-arm are higher and the change of intensity is almost negligible when changing the power of the excitation generator.

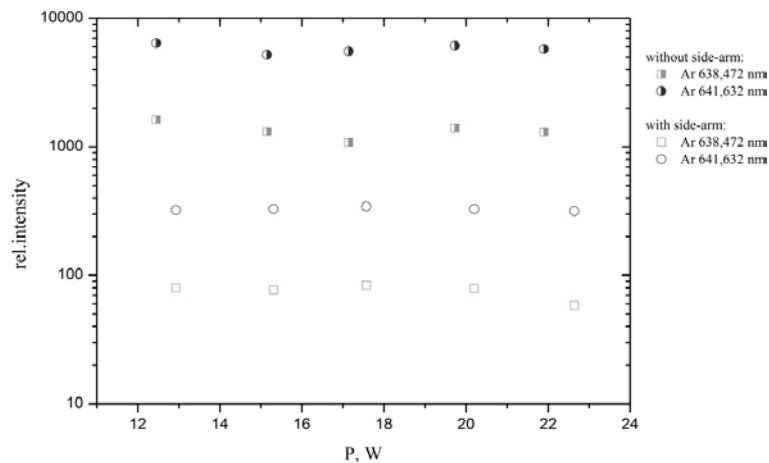


Fig. 7 – Intensities of several Ar spectral lines depending on power applied to generator in H-discharge mode.

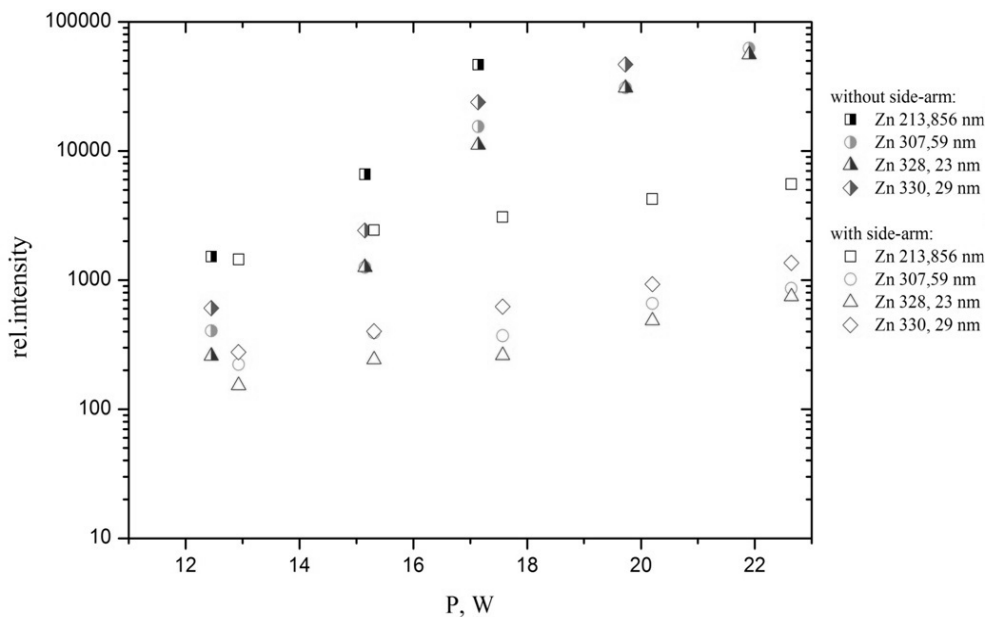


Fig. 8 – Intensities of several Zn spectral lines depending on power applied to generator in H-discharge mode.

Zinc spectral lines are also more intense for lamp with sealed side-arm, however they also show differences depending on generator power – intensities of spectral lines registered in HFEDL without side-arm are increasing more rapidly than those of HFEDL with side-arm. At lower power values the difference between intensities of both lamps is not very explicit, however at higher values the intensities of the Zn lines of lamp without side-arm can be 10 times and even more higher than that of the lamps with side-arm. This effect can again be explained by migration of zinc towards the coldest part of light source.

Figure 9 shows how spectral lines behave in E-mode of discharge. It is seen that argon has higher spectral line intensities, as it can be excited more easily than zinc.

In E-mode excitation generator power influences the intensities insignificantly, letting to conclude that they can be stated as being independent of generator power. It is not shown here but was observed that lamps without side-arm undergo a transition from E-mode to H-mode around 13W, while lamps with side-arm can operate in E-mode at as high as 17W, that corresponds to the highest permitted voltage value for said excitation generator.

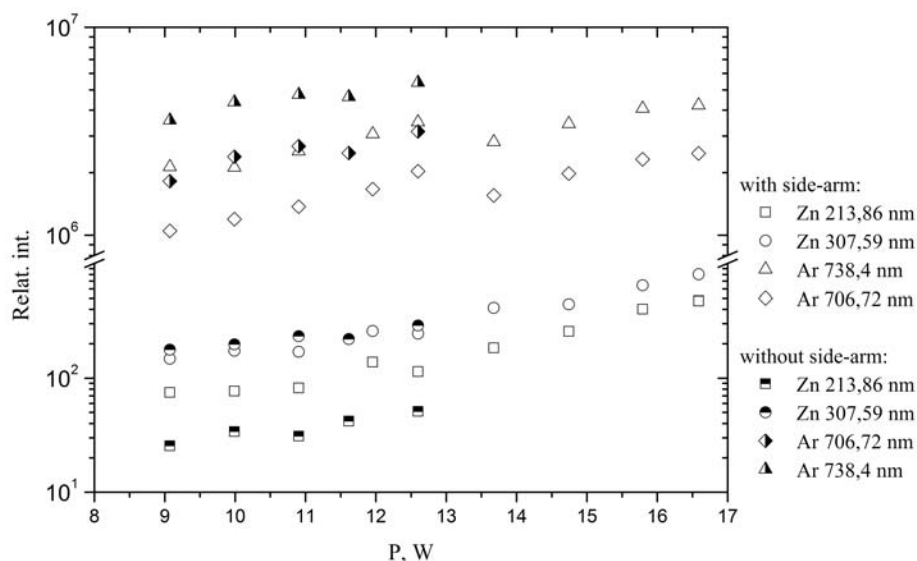


Fig. 9 – Intensities of several Zn and Ar spectral lines depending on power applied to generator in E-discharge mode.

#### 4. CONCLUSIONS

Intensity and stability of HFEDLs are influenced by a set of parameters, including shape of the light source and mode of discharge it is working in. Our investigation shows that sealing of the side-arm of the Zn+Ar lamp results in higher intensities of spectral lines and improves their stability. Lamps with side-arm have to undergo longer process of stabilization for optimal working conditions. During H-mode concentration of zinc atoms is higher leading to higher emission intensity.

For usage in analytical devices H-discharge mode is preferable because of high working element intensity, while both E- and H- modes can provide useful information about processes inside the lamp.

#### REFERENCES

1. A. Ganeev *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B*, 58, 879–889 (2003).
2. S. A. Kazantsev, V. I. Khutorshchikov, G. H. Guthohrlein. L. Windholz, *Practical Spectroscopy of High-Frequency Discharges*, Plenum Press, New York and London, 1998.
3. J. K. Lee, H. C. Lee, C. W. Chung, *Current Applied Physics*, 11, S149–S153 (2011).
4. Y. W. Lee, H. L. Lee, T. H. Chung, *Journal of Applied Physics*, 109, 113302 (2011).
5. S. Xu, K. N. Ostrikov, Y. Li., E. L. Tsakadze, I. R. Jones, *Physics of Plasmas*, Vol. 8, No. 5, 2549–2557 (2001).

- 
6. M. A. Razzak, S. Takamura, Y. Uesugi, IEEE Transactions of Plasma Science, Vol. 33, No. 2, 284–285 (2005).
  7. A. Skudra *et al.*, J Mater. Sci. Eng. B1, 439–444 (2011).
  18. A. Skudra, G. Revalde, Z. Gavare, N. Zorina, Plasma Processes & Polymers: Special Issue on PSE 2008, Vol.6, S183–S186 (2009).
  9. A. Skudra *et al.*, Physica Status Solidi C 5, No 4, 915–917 (2008).
  10. Web page of Ultra-Violet Products Ltd: <http://www.uvp.com/zinccadmium.html>
  11. M. Born, Plasma Sources Science and Technology, Vol. 11, A55, doi:10.1088/0963-0252/11/3A/308 (2002).

**OPEN ACCESS**


## Measurements of SiO<sub>2</sub> glass surface parameters by methods of microscopy

To cite this article: Eduards Gavars *et al* 2012 *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **38** 012043

View the [article online](#) for updates and enhancements.

### You may also like

- [Photo-Activity Research of Nano-Structured TiO<sub>2</sub> Layers](#)  
Janis Linitis, Arturs Kalis, Liga Grinberga et al.
- [Annual Conference on Functional Materials and Nanotechnologies – FM&NT 2011](#)  
Andris Sternberg, Inta Muzikante and Janis Zicans
- [TEQUILA: a platform for rapid development of quantum algorithms](#)  
Jakob S Kottmann, Sumner Alperin-Lea, Teresa Tamayo-Mendoza et al.



The Electrochemical Society  
Advancing solid state & electrochemical science & technology



## 242nd ECS Meeting

Oct 9 – 13, 2022 • Atlanta, GA, US

Abstract submission deadline: **April 8, 2022**

Connect. Engage. Champion. Empower. Accelerate.

**MOVE SCIENCE FORWARD**





## Measurements of SiO<sub>2</sub> glass surface parameters by methods of microscopy

Eduards Gavars<sup>1</sup>, Anda Svagere<sup>1,\*</sup>, Atis Skudra<sup>1</sup>, Natalia Zorina<sup>1</sup>, Raimonds Poplausks<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Atomic Physics and Spectroscopy, University of Latvia, Skunu Street 4, Riga, Latvia, LV-1050

<sup>2</sup>Institute of Chemical Physics, University of Latvia, 4 Kronvalda Blvd. Riga, Latvia, LV-1010

E-mail: anda.svagere@gmail.com

**Abstract.** In this research we compare chemical and plasma treatment methods for surface of SiO<sub>2</sub> glass. For chemical treatment of surface tequila and alcohol were used but for plasma treatment - Ar+As and Ar+Se plasmas. Surface topography was analyzed using atomic force microscope. Comparison of chemical and plasma treatment methods shows that surface treated with plasma is smoother. Because of their various chemical compositions tequila and alcohol show different results.

### 1. Introduction

No one knows exactly when the glass as a material was first discovered but over the years number of its applications has significantly increased. Depending on purpose different types of glass are developed and produced and it is important to investigate how does chemical content and treatment change material's parameters.

SiO<sub>2</sub> glass is very popular material in different high-tech fields. In ideal conditions the surface of a glass is smooth and micro-structure free. Temperature, moisture and chemical compounds in the surrounding environment induce changes that lead to corrosion, blackening and other undesired effects [1, 2, 3].

Our work is concerned with the preparation and investigation of high-frequency electrode-less light sources (HFELS) that are widely used because of their narrow and intense spectral lines radiated in spectral region from VUV to IR. Lack of electrodes allows to use them in plasma investigation due to decreased amount of impurities. Light bulbs are made of SiO<sub>2</sub> glass and filled with different metal vapors and rare gases at low pressure. As the bulbs are of small size (diameter is about 5 millimeters) plasma interaction with wall material is significant. In order to improve our light sources' performance we have previously studied what impact does frequency and plasma temperature have on our lamps' inner surface [4]. The properties of light sources such as operating lifetime and emission stability are also strongly dependent on the wall material treatment methods used during the preparation phase as these methods can change the surface topography. In our laboratory we have used many different wall

---

\* To whom any correspondence should be addressed.

material cleaning and pre-treatment methods, for example, cleaning with alcohol, plasma and thermal treatment. However, the modification of the surface topography during the treatment phase still needs to be investigated.

The goal of this work was to compare the modification of the surface of the SiO<sub>2</sub> lamp material after the cleaning with alcohol (96%) and tequila, as well as after the treatment with the discharge in Ar+Se and Ar+As plasmas. For the chemical treatment along with alcohol, well known as a cleaning solution, tequila was chosen because of its similar but yet different chemical content. In addition tequila was reported as precursor onto silicon for diamond film growth [5].

## 2. Experiment

### 2.1. Sample preparation

Five equal electrode-less lamps were made for the investigation. One was left untreated. Two chemically treated bulbs were rinsed with tequila and alcohol respectively. For plasma treatment lamps were filled with mixture of argon (gas pressure 3 Torr) and arsenic or selenium and then trained at 100 MHz frequency.

Afterwards all five lamps were broken in order to obtain samples for inner wall surface investigation.

### 2.2. Equipment

For wall topography studies we used an atomic force microscope (AFM) in a non-contact mode. The AFM tips were made of silicone nitride (Park Scientific instruments) and had a radius of curvature less than 35 nm. For image processing there were no filters used except for line-to-line leveling. The force constant of each cantilever was measured to be 0.1 and 0.16 N/m for cantilevers of two different dimensions.

## 3. Results

Table 1 and figures 1a-e represents the results obtained. It can be seen that surface without treatment is the smoother one and all four treated surfaces have different level of roughness. The most significant changes can be observed for surface treated with tequila – lots of relatively sharp spikes (Fig. 1a), reaching maximal value of 21 nm. Its spikiness is also characterized by large skewness (characterizes asymmetry of value distribution histogram) (9,81) and kurtosis (shows „peakiness” of the surface) (164) values. Because of different chemical content alcohol gives slightly different image (Fig. 1b) - spikes are lower (up to 15,5 nm) and flatter.

**Table 1.** Some characteristic parameter values for all five samples.

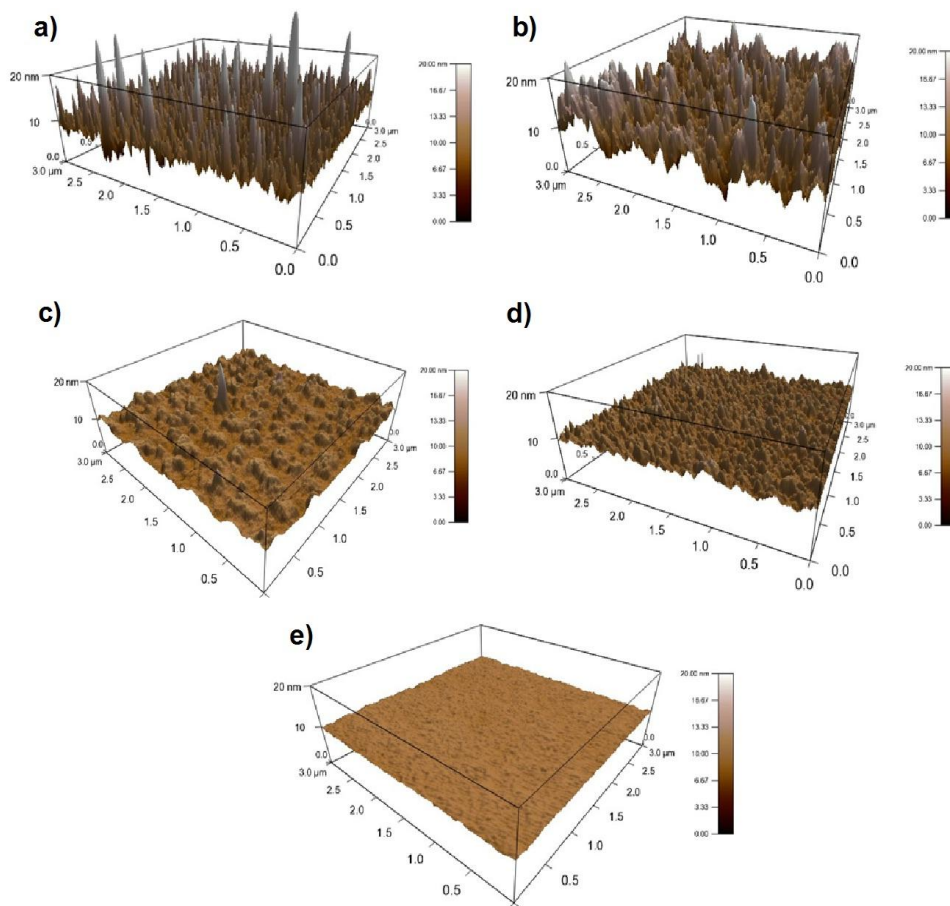
Treatment method	<i>Without treatment</i>	<i>Tequila</i>	<i>Alcohol</i>	<i>Ar+Se plasma</i>	<i>Ar+As plasma</i>
<b>Standart deviation</b>	172,708 pm	934,275 pm	2,276 nm	682,608 pm	288,829 pm
<b>Maximal value</b>	1,738 nm	20,908 nm	15,459 nm	7,571 nm	2,037 nm
<b>Minimal value</b>	-1,218 nm	-2,560 nm	-7,909 nm	-1,775 nm	-1,264 nm
<b>Mean quadratic data value</b>	172,707 pm	934,274 pm	2,276 nm	682,607 pm	288,829 pm
<b>Average deviation</b>	137,588 pm	489,536 pm	1,668 nm	487,223 pm	218,598 pm
<b>Skew</b>	0,0196	9,81	1,3	1,97	0,679
<b>Kurtosis</b>	0,272	164	4,0	9,37	2,57

Plasma treatment methods result in surface topography with no sharp spikes (maximal spikes values do not exceed 8 nm) but at the same time they are slightly different from one another – one can see that selenium plasma makes surface rougher but arsenic plasma – smoother. Experiments also show that surface without treatment still is the smoother one – difference between maxima and minimum is only approximately 3 nm.

By analysing obtained results and taking into account the mode of treatment used [6], we have built up such hypothesis:

a) surface modifications by plasma treatment are of both physical and chemical nature, first because of plasma properties such as temperature and pressure and the second one due to the impurities that occur during manufacturing process;

b) surface modifications from chemical treatment with alcohol/tequila are mostly of chemical nature – particles from these solutions are deposited on surface thus forming uneven coating.



**Figure 1.** Examples of surface topography for samples treated with a) tequila, b) alcohol, c) Ar+Se plasma, d) Ar+As plasma and e) without treatment.

#### 4. Conclusions

In this work, the surface topography of the SiO<sub>2</sub> glass, that is used for manufacturing of the spectral light sources, was investigated by means of atomic force microscopy after it was cleaned with tequila (40%), alcohol (96%) and plasma treatment (Ar+Se and Ar+As discharge).

The cleaning of SiO<sub>2</sub> surface with alcohol and especially tequila caused surprisingly large surface degradation that has to be considered more carefully in the future. The influence of the treatment with high frequency discharge plasma confirmed the previous results. Small but remarkable differences

between modifications caused by argon plasma treatment in dependence of additive (Se or As) were observed. To understand the mechanisms of modification in detail, investigations need to be continued.

### Acknowledgments

The work was partly supported by European Social Fund (ESF) project #2009/0210/1DP/1.1.1.2.0/09/APIA/VIAA/100 „Spectrometric techniques for detection of heavy metal contaminants” and National Research Program in Materials science (Project #1 Multifunctional materials).

### References

- [1] Skudra A, Zorina N, Gavare Z, Berzins M and Erts D 2008 *phys. stat. sol. (c)* **5** No.4 915-7
- [2] Arribart H and Abriou D 2000 *Ceramics Silikaty* **44** 121-8
- [3] Witzke H D 2001 *Proc. of the 9th Internat. Symp. on the Science and Technology of Light Sources (Ithaca, New York, USA)* (Cornell University Press, Ithaca, NY) pp 357-368
- [4] Skudra A, Gavare Z, Zorina N, Zinge M, Gavars E, Svagere A and Poplausks R 2011 *Journal of Materials Science and Engineering B* **1** 439-44
- [5] Morales J, Apatiga L M, Castano V M 2009 *Rev. Adv. Mater. Sci.* **21** 134-138
- [6] Prakash Sh, Karacor M B, Banerjee S 2009 *Surface Science Reports* **64** 233-254

# Mercury Pollution Exploration in Latvia with High-Sensitivity Zeeman Atomic Absorption Spectrometry

Egils Bogans<sup>1</sup>, Zanda Gavare<sup>2</sup>, Anda Svagere<sup>3</sup>, <sup>1-3</sup>*Institute of Atomic Physics and Spectroscopy, University of Latvia,*  
Rita Poikane, *Latvian Institute of Aquatic Ecology,* Janis Skudra, *Institute of Atomic Physics and Spectroscopy,*  
*University of Latvia*

**Abstract** - This research presents Hg pollution measurements performed in Latvia with sensitive method using Zeeman AAS analyzer RA-915+ and necessary attachments. Air in Riga city and water samples from a number of rivers and lakes of Latvia were analyzed for presence of low-level Hg concentrations. Ombrotrophic bog peat was analyzed to get insight into long-term trends. Environment in the sites sampled is relatively clean according to the results obtained, but there are local spots of pollution.

**Keywords** - Mercury in environment, mercury monitoring, mercury background in Latvia, Zeeman atomic absorption spectroscopy

## I. INTRODUCTION

Although mercury is an element naturally present in the Earth's crust, and, owing to its unique physical properties, it is widely used to manufacture many different products like measurement devices, light sources, medical and cosmetic substances, etc., it is also a dangerous heavy metal. In combination with other inorganic and organic chemicals, mercury forms various compounds, from which methylmercury is widely recognized as the most toxic.

Naturally mercury is in a bound state, mostly as a mineral cinnabar, however it can be released as a result of various natural and anthropogenic activities. There are continuous ongoing processes in nature, which cause transformations between different forms of mercury [1], thus in order to assess harm to the environment and human health, it is important to gather information about all stocks and their distribution.

When considering the presence of mercury somewhere, one might think in two different categories – about the immediate short-term effects of this metal, and about the longer-lasting but not so obvious changes caused. In the former case, we speak about directly harmful concentrations of mercury and about time frames from hours to a few years, depending on the particular compound and the type of exposure. In the latter case we shall consider even small concentrations, with changing trends pointing toward possible problems: e.g., even minuscule amounts of mercury bio-accumulate through the food chain, as a result potentially becoming dangerous. Therefore, it is important to perform both short-term monitoring of mercury to preserve our health in current time and place, and long-term monitoring to take care of our future.

The long-term monitoring of mercury background concentration changes needs measurements with a resolution significantly better than is usually required in official

regulatory documents. Mercury background concentration in atmosphere is typically just few ng/m<sup>3</sup> (e.g., in [2] the annual average total gaseous mercury (TGM) concentration in the European and North American troposphere is estimated being between 1.5 and 1.7 ng/m<sup>3</sup>, in [3] the 4-year average concentrations between 1.3 and 1.9 ng/m<sup>3</sup> of TGM were measured, etc.). European Community Strategy Concerning Mercury [4] provides for establishment of Global Mercury Monitoring Network (GMOS) with the appropriate monitoring capacity. At the same time, the limits defined by the governmental regulations in Latvia are significantly less demanding – the occupational exposure limit set at 0.05 mg/m<sup>3</sup> [5] (8 h exposure x 5 working days per week) and air quality target at 1 µ/m<sup>3</sup> [6] (24-hour average).

Similar, if somewhat less pronounced, situation exists with mercury in fresh water. E.g., the concentrations of mercury in South American lakes and rivers, listed in [7], range from 0.6 to 10.9 ng/l and represent different environmental settings. Mercury concentrations in 58 rivers in Maine, USA, were measured in another research [8] to range from values below the detection limit of equipment used and up to 7.01 ng/l, and averaged at 1.80±1.29 ng/l. In the regulation in Latvia [9], the allowed yearly average concentration is defined at 0.05 µg/l and the maximum permitted concentration at 0.07 µg/l.

Authors of this paper are involved in improvement and development of components for new sensitive mercury measurement methods, and, as a practical outcome, are gathering measurement data from different objects in Latvia. In this work, we present some efforts made during the last six years, which contribute to short- and long-term monitoring of mercury concentrations in Latvia.

## II. HG CONCENTRATION MEASUREMENT EQUIPMENT USED

The core device used in all measurements of mercury concentration was the atomic absorption analyzer Lumex RA-915+. The principle of functioning of the analyzer is based on Zeeman atomic absorption spectrometry (AAS) with a high-frequency modulation of polarization. The differential method of AAS is implemented using the direct Zeeman Effect – the selectivity and stability of measurements is obtained by comparing the intensities of two beams, which propagate through the same path and have different but very close wavelengths – the difference is about the width of an atomic absorption line [10].

Usually, the measurements are performed in real-time, giving a concentration reading once per second. The detection

limit of RA-915+, when measuring Hg concentration in the air in the continuous flow mode, is 1-2 ng/m<sup>3</sup> (measuring over longer intervals allows to decrease it to lower values).

Due to its principle of operation, the RA-915+ analyzer measures gaseous elemental mercury (Hg<sup>0</sup> – GEM), which chemically is not exactly the same as TGM, but it has been proven in a number of papers, that, except close to the sources of other mercury species in the air, the values of GEM and TGM can be considered being equal. This is recognized by the BS EN 15852:2010 standard [11], and the analyzer completely satisfies the requirements of this standard.

Solid samples were analyzed, complementing the RA-915+ analyzer with a pyrolysis attachment RP-91C – mercury contained in the sample is atomized by pyrolysis, and the emitted mercury amount is read by RA-915+ as an integrated-over-the-time absorption signal. The Hg concentration per mass unit of sample is calculated applying a calibration coefficient obtained from the analysis of the reference standard with a known Hg content. Analysis time is 1-2 minutes per sample.

Mercury determination in liquid samples was performed, using RA-915+ analyzer with RP-91 attachment; the principle of operation is based on cold vapor atomic absorption spectroscopy – CV-AAS; similarly to solid samples, the emitted mercury amount is read by RA-915+ as an integrated-over-the-time absorption signal. Analysis time is ~1 minute per sample (not including chemical preparation).

### III. MERCURY CONCENTRATION MEASUREMENTS IN THE AIR IN RIGA

Mercury concentration measurements in air, as presented in this work, are an example of short-term monitoring (as opposed to voluminous, statistically analyzable data collection). The aim of the measurements was to detect the presence of mercury and to determine the possibility of immediate threat.

#### A. Measurement procedure

Combining the RA-915+ analyzer with the PC-connected GPS receiver, a portable system, capable to collect a log of real-time Hg concentrations in air for known coordinates, was constructed. Air samples are continuously collected by the analyzer inlet pipe, which is located ~1.5 m above ground in a car window, if measuring while driving, or the inlet pipe is brought 2-10 cm close to the point of interest, if measuring during a walk-around.

The accuracy and relevance of the Hg concentrations measured are mostly limited by the environmental conditions – topology and wind, with the lower bound set by an analyzer detection limit of 1-2 ng/m<sup>3</sup>. The accuracy of location coordinates is determined by the accuracy of the GPS receiver used (Magellan Meridian Color or Magellan eXplorist 500), said to be ±(3-10) m.

#### B. Measurement results and analysis

During the years 2005-2011, a number of routine measurement sessions were performed, recording location-

associated mercury concentrations, searching and finding spots of mercury pollution in different places in the city of Riga. The results of measurements are presented in the earlier works [12-17].

It can be observed from the collected data that, depending on the season and time of day, the background level of Hg in the open air in Riga varies in the range between 2-5 ng/m<sup>3</sup>. With few exceptions, Hg concentrations in the open air in the areas of local pollution spots usually do not exceed 20-40 ng/m<sup>3</sup>.

Standing out of normal background and small transient pollution spots is the mercury spill on Spilves street in Riga in 2005. On 17<sup>th</sup> of June 2005 0.5 kg of mercury were spilled over a 30 m<sup>2</sup> area. The place was cleaned-up, though due to the lack of chemicals final washing was not completely done [18]. Over the years 2005-2011 a number of air samples' measurement sessions were performed on the site. The maximum concentrations of Hg registered in the open air at the site are presented in Figure 1.

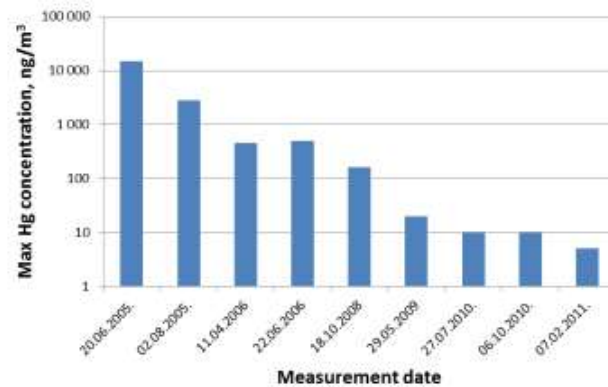


Fig. 1. Determined maximum Hg concentrations in air over Spilves spill site.

As one can see, after the spill the background level was reached again only within a period of about six years.

While mercury concentration in the air decreased over the time, it was observed that not all of the dangerous metal had been evaporated – significant presence of it could be seen in the nearby waste water manhole. The maximum concentrations of Hg registered in the air at just-opened manhole are presented in Table 1.

TABLE 1  
MAXIMUM REGISTERED Hg CONCENTRATION IN THE AIR AT THE WASTE WATER MANHOLE NEAR THE SPILVES STREET SPILL SITE

Measurement date	Max Hg concentration, ng/m <sup>3</sup>
April 11, 2006	77 500
July 2, 2007	88 000
May 29, 2009	60 000

#### IV. MERCURY CONCENTRATION MEASUREMENTS IN SAMPLES OF NATURAL WATERS

Mercury concentration measurements in water, as presented in this work, also represent short-term monitoring. Mercury concentrations at particular times were determined in several Latvian river and lake water samples.

##### A. Reagents

All chemicals used were of analytical grade. The working solutions were prepared according to recommendations of [19-21], and a brief summary is given below.

A reducing  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  solution in NaOH was prepared by dissolving 10 g of NaOH (Sigma-Aldrich, puriss. p.a.,  $\text{Hg} \leq 5 \cdot 10^{-6} \%$ ) in 50 ml of distilled water, then gradually adding 6 g of  $\text{SnCl}_2$  (Merck, for analysis,  $\text{Hg} \leq 1 \cdot 10^{-6} \%$ ) dissolved in distilled water, and proceeding with the addition of 10 g of NaOH, and diluting to 100 ml with distilled water.

A  $0.033 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$   $\text{KBrO}_3$  and a  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  KBr solutions were prepared daily from the corresponding reagents ( $\text{KBrO}_3$  – Fluka, puriss. p.a.; KBr – Sigma-Aldrich, puriss. p.a.,  $\text{Hg} \leq 0.1 \text{ mg/kg}$ ) and mixed in a 1:1 proportion (KBr/ $\text{KBrO}_3$  solution).

A 100 g/l hydroxylamine hydrochloride ( $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ) was prepared daily (Merck, puriss. p.a.,  $\text{Hg} \leq 0.01 \text{ mg/kg}$ ).

A potassium permanganate solution was prepared by dissolving 5 g of  $\text{KMnO}_4$  (Sigma-Aldrich, puriss. p.a.,  $\text{Hg} \leq 5 \cdot 10^{-6} \%$ ) in 100 mL of distilled water.

A potassium persulfate solution was prepared by dissolving 5 g of  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (Fluka, puriss. p.a.) in 100 mL of distilled water.

A potassium dichromate 4 % solution was prepared by dissolving 4 g of  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (Fluka, puriss. p.a.) and diluting to 100 ml with distilled water.

A  $9.954 \pm 0.053 \text{ mg/g Hg}^{2+}$  certified standard stock solution was obtained from the National Institute of Standards & Technology (NIST SRM 3133 Mercury Standard Solution). The experiments were done using a  $50 \text{ ng l}^{-1}$  Hg standard solution. Working solutions were prepared daily from the stock solution by serial dilution with distilled water.

Other chemicals that were used in pretreatment of samples were HCl (37%, Fluka, puriss. p.a.,  $\text{Hg} \leq 5 \cdot 10^{-7} \%$ ),  $\text{HNO}_3$  (65 %, Sigma-Aldrich, puriss. p.a.,  $\text{Hg} \leq 0.005 \text{ mg/kg}$ ) and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (95-97%, Fluka, puriss. p.a.,  $\text{Hg} \leq 5 \cdot 10^{-7} \%$ ).

##### B. Sample collection

The water was collected from the lakes Alūksne, Babīte (2 sites), Burtnieks (2 sites), Dridzis, Engure, Kaņieris, Kāšezers, Liepāja (2 sites), Rāzna, Sīvers and Sloka, and from the rivers Slocene, Lielupe and Venta. Depth of sample collection varied between sampling sites from 0.5 to 1.5 m.

All water samples immediately after the collection were transferred into in borosilicate bottles with tight screw caps and acidified using  $\text{HNO}_3$  (1 ml of acid to 100 ml of sample), packed into sealed plastic bags and stored in a refrigerator until analysis.

The samples were not filtered, the total amount of mercury (including particulate-bound) was measured to obtain the

maximum carried Hg concentration values. Accordingly, for filtered samples, the mercury concentration values would not be higher than for the ones measured in this work.

##### C. Sample pretreatment and measurement procedures

Water samples were analyzed for Hg using two pretreatment (oxidation) methods [19-21].

**Method 1:** 3.5 ml concentrated  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 ml concentrated  $\text{HNO}_3$ , 2 ml  $\text{KMnO}_4$  solution and 1.5 ml  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  solution were added to 35 ml of sample, and then diluted to 50 ml by distilled water. Then the samples were stored at room temperature in dark for at least 15 hours.

**Method 2:** 7.5 ml of  $\text{HCl } 4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , 1 ml of KBr/ $\text{KBrO}_3$  solution and 1.5 ml of distilled water were added to 40 ml of samples. Then the samples were stored for about 1-2 hours.

Method 1 is more demanding in terms of procedures and the processing time of a sample is longer (if sample heating during the pretreatment is not used, as in this research), but it gives better detection/quantification limits in comparison to Method 2 [22]. Method 2 is still kept in use due to its suitability for immediate out-in-the-field analysis of water samples without a need for sample preservation.

After oxidation, the sample was pre-reduced with  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ . Then the sample (5 ml) was transferred to a reduction flask, and the ionic Hg in the sample was reduced with  $\text{SnCl}_2$  (2 ml) to convert  $\text{Hg(II)}$  to volatile  $\text{Hg(0)}$ . The  $\text{Hg(0)}$  was separated from the solution by bubbling air through the sample. The Hg passes into an air stream that carries the released  $\text{Hg(0)}$  into the cell of the RA-915+ analyzer for detection.

##### D. Quality assurance procedures

All glassware before sample collection and processing is controlled for contamination with Hg, using a slightly modified procedure described in [19] ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  is added to rinsing solution).

Background mercury concentration in laboratory air is periodically controlled, using real-time Hg measurement capabilities of RA-915+ analyzer. Values range from 3 to  $10 \text{ ng/m}^3$  without fast changes.

Together with lake and river water samples, blanks of distilled water were handled and prepared in the same way to account for the contamination during all stages of sample treatment.

In about half of cases two independent samples are collected for a single sampling site, and for each sample two replicates are processed independently starting from pretreatment step. For each replicate, 2-3 measurements are made.

The detection and quantification limits for each of both processes, corresponding to different pretreatment methods, were verified according to [23]. The parameters obtained are given in Table 2.

The quality of reagents used was determined as the limiting factor for performance of Method 2 [22].

TABLE 2  
MDL AND LOQ EVALUATION OF METHODS USED

Parameter	Method 1	Method 2
Standard deviation	0.1	0.6
Method detection limit (MDL), ng/l	0.3	1.6
Signal/noise ratio	8.5	8.8
Level of quantification (LOQ), ng/l	1.2	5.5
Average Recovery, %	99.24	96.71

E. Measurements results and analysis

Figure 2 shows the measurement results obtained. Values below MDL are not shown in the graph; therefore, Alūksne, Babīte (site 1), Engure and Liepāja (site 2) lake, and Venta river sites do not appear on the graph at all.

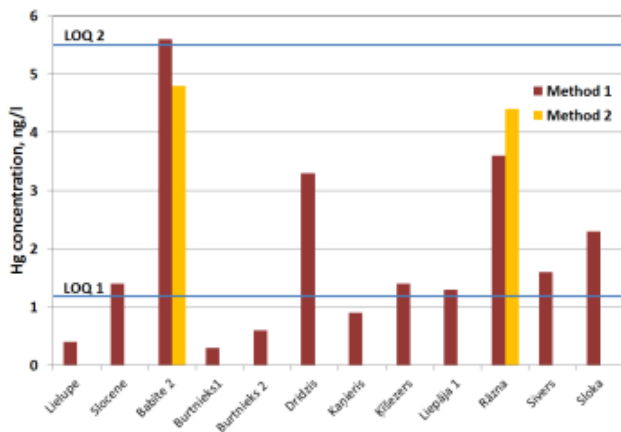


Fig. 2. Determined Hg concentration in natural water samples.

One can see that all the values measured are significantly below the threshold set in [9].

12 of 16 sites had mercury concentrations above MDL of Method 1, of which 8 qualified for being quantified.

Mercury concentrations just in two cases reached the level detectable by Method 2 – in Babīte (site 2) and Rāzna lakes. None of them could be accepted as quantified by that method.

The determined concentrations are in good agreement with mercury concentrations usually observed in non-polluted waters [24].

It should be noted that, because no sample filtering was applied, the actual concentrations of dissolved mercury could be even lower.

V. HG MEASUREMENTS IN PEAT

Ombrotrophic bogs are isolated from the influence of local ground water and surface water, and receive their inorganic content by atmospheric deposition only; therefore, the peat from such bogs can be used to study the long-term historical trend of atmospheric metal deposition [25, 26].

A. Sample collection

Peat samples and their age data were generously provided by the Faculty of Geography and Earth Sciences, University of Latvia.

Mercury was analyzed in several peat samples from two ombrotrophic peat bogs located in Latvia (Dīžais Veikenieks and Dzelve). Vertical columns of peat were collected and cut into horizontal layers representing different ages. The sample age for a number of layers was determined using <sup>14</sup>C dating. The age of other layers was obtained by interpolation.

B. Hg measurement procedure

The mercury distribution profile by age was determined by analyzing samples from different layers of peat.

For each measurement, a weighted sample of air-dried peat (5-30 mg) is taken into an injection spoon of the RP-91C attachment. Integration of the analytical signal by RA-915+ is turned on and the injection spoon is placed into the attachment for pyrolysis.

No mechanical homogenization is applied to samples; instead, a number of measurements are made for different parts of samples. Non-even distribution of mercury in the sample, if applicable, shows up as an increased dispersion of the values measured.

C. Measurement results and analysis

Measured mercury concentrations in the peat bog Dzelve range from 13 to 60 μg/kg, in the peat bog Dīžais Veikenieks – from 55 to 190 μg/kg.

In the peat bog Dzelve (Fig.3), mercury concentration smoothly decreases with the increasing depth (age). At the surface, Hg concentration was determined to be about 60 μg/kg.

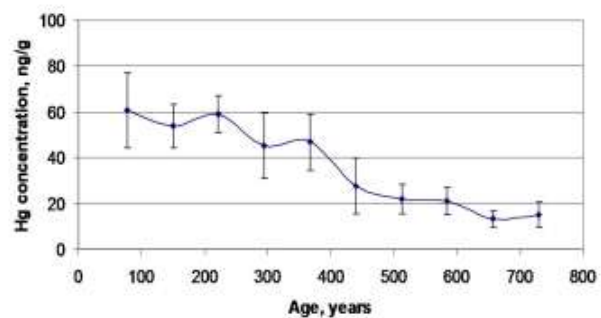


Fig. 3. Mercury distribution profile in the peat's layer with thickness of 50 cm in Dzelves peat bog.

In the peat bog Dīžais Veikenieks, the highest mercury concentration also was determined at the surface (about 190 μg/kg), then it decreases, but in the oldest layers increased concentrations are observed again. Unfortunately, due to the weak resolution of time axis data it is not possible to identify the source of peaks (usually volcanic eruptions, which is the largest primary non-anthropogenic source of mercury, can be seen in historic mercury concentration records). Such peaks



cannot be observed in Dzelve bog data due to the limited time span of its samples.

Mercury concentrations in the measured samples range from approximately 10 to 200 ng/g, which roughly corresponds to the concentrations observed elsewhere [25-27].

The increase of mercury concentration in the youngest layers of peat might be attributed to the beginning of industrialization, though the better time resolution might be desired for more certain conclusions.

## VI. CONCLUSIONS AND DISCUSSION

The background concentration of Hg in the air in Riga is determined being within the range of 2-5 ng/m<sup>3</sup>. There is no data from other authors available about the mercury concentration in the ambient air in Latvia. The obtained value is larger than the overall background concentration mentioned in [2], but considering that it is an urban area, where mercury concentrations are typically higher, it seems to be in good agreement with the data obtained elsewhere in the world. E.g., in downtown Toronto TGM concentrations ranged from 1.3 to 50 ng/m<sup>3</sup> with values >3 ng/m<sup>3</sup> seen more frequently than in rural areas; TGM averaged at 3.6±2.9 ng/m<sup>3</sup> with maximum 22 ng/m<sup>3</sup> at the downtown Chicago site and 2.2±0.7 ng/m<sup>3</sup> at the rural site in Lake Michigan Basin [28]; 4.4±2.7 ng/m<sup>3</sup> TGM had been measured in downtown Baltimore [29]; at lake Balaton concentrations between 0.4 and 5.9 ng/m<sup>3</sup> with higher concentrations during the day time had been measured; TGM averaged at 3.4 ng/m<sup>3</sup> with maximum hourly mean concentration of 37.1 ng/m<sup>3</sup> at Champ sur Drac, a suburban site of Grenoble in southern east France [30].

Authors of this paper appreciate the plan to establish permanent monitoring stations in Riga and Liepaja for control of mercury concentration in the air [31], and hope that the resolution of data obtained therein will be sufficient not only for evaluation of immediate threats, but also will contribute to the research of long-term mercury distribution trends.

From this research, it was concluded that after significant mercury spill, as illustrated by the Spilve street case, return to background concentrations can take as long as several years even after cleanup. One side-observation, obtained during the numerous measurement sessions, is that people quite frequently do not care to verify after the cleanup efforts after mercury spills, if their actions achieved the desired result.

The mercury concentration in the water resources in Latvia had been monitored already for some period of time, but the resolution of such observations seems to be limited. [32] gives the following values on a yearly basis: <0.2 µg in 2010, <1 µg in 2009, 1%-6% of 1 µg in 2008, 3%-7% of 1 µg in 2007, 5%-13% of 1 µg in 2006. The scientific publications, related to research of mercury pollution in natural waters in Latvia, mainly are discussing mercury concentration in fish and sediments [33] and attention had been paid to mercury in the Baltic Sea and the Gulf of Riga [34], but they seldom contain data about mercury concentrations in the water itself. The Daugava river plume zone [35] (mercury concentrations published only for sediments), Kīšezers [36] (not exactly a

scientific paper) and Liepaja port [37] (mercury concentrations published only for sediments) have been investigated.

The highest determined mercury concentration in natural waters measured within the scope of this research was 5.6 ng/l. Though the set of water resources tested does not represent all significant lakes and rivers, it gives an insight into approximate values of Hg background level in natural waters of Latvia.

The Hg concentrations measured in air and water samples are small, which allows saying that the nature in Latvia is not too much polluted with mercury, and current pollution spots are of a rather local nature.

Hg concentration long-term trend determination from Hg measurements in peat is not very conclusive, but still it suggests that Latvia follows the general trend of Hg concentration increase with the onset of the industrialization period. This illustrates the global nature of mercury as a pollutant [38], which is distributed by natural processes all over the world.

## ACKNOWLEDGMENTS

The work was partly supported by ESF project No. 2009/0210/IDP/1.1.1.2.0/09/APIA/VIAA/100 and EU FP7-ENV-2010 project "Global Mercury Observation System" (GMOS, Grant Agreement Number 265113).

Authors express their gratitude to the Faculty of Geography and Earth Sciences of the University of Latvia for the provision of bog peat samples and their age data.

## REFERENCES

1. **Lambertsson, L.** *Mercury species transformations in marine and biological systems studied by isotope dilution mass spectrometry and stable isotope tracers*. Ph.D. thesis (summary). Umeå: Umeå University, 2005, 38 p.
2. **Lindberg, S., Bullock, R., Ebinghaus, R., et al.** A Synthesis of Progress and Uncertainties in Attributing the Sources of Mercury in Deposition. *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, 2007, vol. 36, issue 1, p. 19-33.
3. **Kentisbeer, J., Leaver, D., Cape, JN.** An analysis of total gaseous mercury (TGM) concentrations across the UK from a rural sampling network. *Journal of environmental monitoring: JEM*, 2011, vol. 13(6), p. 1653-1661.
4. *Communication from the Commission to the European Parliament and the Council, on the review of the Community Strategy Concerning Mercury*. Brussels, 7.12.2010, COM(2010) 723 final. [Online, accessed 01.11.2011.] Available: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2010:0723:FIN:EN:PDF>
5. *Darba aizsardzības prasības saskarē ar ķīmiskajām vielām darba vietās, Ministru kabineta noteikumi Nr.325, 15.05.2007*. Latvijas Vēstnesis 80 (3656), 18.05.2007. (ar grozījumiem līdz 01.02.2011, MK noteikumiem Nr.92.) (in Latvian) [Online, accessed 02.11.2011] Available: <http://www.likumi.lv/doc.php?id=157382>
6. *Noteikumi par gaisa kvalitāti, Ministru kabineta noteikumi Nr.1290, 03.11.2009*. Latvijas Vēstnesis 182 (4168), 17.11.2009. (in Latvian) [Online, accessed 02.11.2011] Available: <http://www.likumi.lv/doc.php?id=200712>
7. **Mirlean, N., Larned, S.T., Nikora, V., et al.** Mercury in lakes and lake fishes on a conservation-industry gradient in Brazil, *Elsevier, Chemosphere*, 2005, vol. 60, p. 226-236.
8. **Peckenham, J.M., Kahl, J.S., Mower, B.,** Background mercury concentrations in river water in Maine, U.S.A., *Environmental Monitoring and Assessment*, 2003, vol. 89(2), p. 129-152.
9. *Noteikumi par virszemes un pazemes ūdeņu kvalitāti, Ministru kabineta noteikumi Nr.118, 12.03.2002*. Latvijas Vēstnesis 50 (2625), 03.04.2002. (ar grozījumiem līdz 22.12.2009, MK noteikumiem Nr.1632.) (in

- Latvian) [Online, accessed 02.11.2011] Available: <http://www.likumli.lv/doc.php?id=60829>
10. **Sholupov, S., Pogarev, S., Ryzhov, V., Skudra, A., Bogans, E.** Zeeman AA Monitors for Determination of Background Mercury Concentration in Ambient Air and Gases without Absorption Traps. *In: Proceedings of 15th International Conference on Heavy Metals in the Environment (15th ICHMET)*, Gdansk, Poland, September 19-23, 2010. p. 259 – 261.
  11. BS EN 15852:2010 – Ambient air quality. Standard method for the determination of total gaseous mercury.
  12. **Bogans, E., Gavare, Z., Skudra, A.**, et al. Mercury determination in air. *In: International Conference EcoBalt 2005*, Riga, Latvia, May 5 -6, 2005. Abstracts Riga, 2005, p. 27-28.
  13. **Bogans, E., Briedis, S., Gavare, Z.**, et al. Mercury pollution determination in Riga. *In: International Conference EcoBalt 2006*, Riga, Latvia, May 11-12, 2006. Abstracts Riga, 2006, p. 71-72.
  14. **Gavare, Z., Bogans, E., Skudra, A.**, et al. Mercury pollution determination in Riga by Zeeman Atomic Absorption Spectroscopy. *In: 2007 European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry*, Taormina, Italy, February 18-23, 2007. Abstracts Taormina, 2007, abstract number TuPo60.
  15. **Gavare, Z., Bogans, E., Skudra, A.**, et al. Mercury pollution surveys in Riga (Latvia). *In: 11th Workshop on Progress in Analytical Methodologies for Trace Metal Speciation*, Munster, Germany, September 4-7, 2007. Abstracts Munster, 2007, abstract #78.
  16. **Gavare, Z., Bogans, E., Švāgere, A.** Mercury pollution surveys in Riga by Zeeman atomic absorption spectroscopy. *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences*, 2008, Nr.3, p. 34-42.
  17. **Bogans, E., Gavare, Z., Skudra, A.** Mercury pollution surveys in urban area of Riga (Latvia). *In: 9th International Conference on Mercury as a Global Pollutant*. Guiyang, China, June 7-12, 2009. Abstracts Guiyang 2009, S18-42, v.18., p.48.
  18. "Starp dzīvojamām mājām bija izlijis dzīvsudrabs", Leta, 17.06.2005. (in Latvian) [Online, accessed 03.11.2011.] Available: [http://www.tvnet.lv/zinas/kriminalzinas/285250-starp\\_dzivojamam\\_majam\\_bija\\_izlijis\\_dzivsudrabs](http://www.tvnet.lv/zinas/kriminalzinas/285250-starp_dzivojamam_majam_bija_izlijis_dzivsudrabs)
  19. Методика выполнения измерений массовой концентрации общей ртути в пробах природных, питьевых, поверхностных, морских и очищенных сточных вод атомно-абсорбционным методом с Зеemanовской коррекцией неселективного поглощения на анализаторе ртути РА-915+ с приставкой РП-91. Атtestована ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», фирма «ЛЮМЭКС», С.-Петербург, 2007 год (in Russian)
  20. Методика выполнения измерений массовой концентрации общей ртути в пробах природной, питьевой и сточной воды методом «холодного пара» на анализаторе ртути РА-915+ с приставкой РП-91. Государственный комитет Российской Федерации по охране окружающей среды, Москва, 2004 год (in Russian)
  21. **Лапердина, Т.Г.** *Определение ртути в природных водах*. Новосибирск: Наука, 2000. 222 с. (in Russian)
  22. *Intra-laboratory evaluation of suitability of different pretreatment methods*, unpublished.
  23. *Analytical Detection Limit Guidance & Laboratory Guide for Determining Method Detection Limits*. Wisconsin Department of Natural Resources Laboratory Certification Program, 1996, 24 p.
  24. **Leopold, K., Foulkes, M., Worsfold, P.** Methods for the determination and speciation of mercury in natural waters - A review. *Anal. Chim. Acta*, 2010, vol. 663, p.127-138.
  25. **Steinnes, E., Sjobakk, T.E.** Order-of-magnitude increase of Hg in Norwegian peat profiles since the outset of industrial activity in Europe. *Environmental Pollution*, 2005, vol. 137, p. 365-370.
  26. **Biester, H., Kilian, R., Franzen, C.**, et al. Elevated mercury accumulation in a peat bog of the Magellanic Moorlands, Chile (53°S) – an anthropogenic signal from the Southern Hemisphere. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, vol. 201, p. 609-620.
  27. **Roos-Barraclough, F.**, et al. A 14 500 year record of the accumulation of atmospheric mercury in peat: volcanic signals, anthropogenic influences and a correlation to bromine accumulation. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, vol. 202, p. 435-451.
  28. **Landis, M.S., Vette, A.F., Keeler, G.J.** Atmospheric mercury in the Lake Michigan basin: influence of the Chicago/Gary urban area. *Environmental science technology*, 2002, vol. 36, No. 21, p. 4508-4517.
  29. **Sheu, G.R., Mason, R.P., Lawson, N.M.** Speciation and distribution of atmospheric mercury over the northern Chesapeake Bay. ACS Symposium Series, Chemicals in the Environment, 2002, Vol. 806, Chapter 12, p. 223–242.
  30. **Dommergue, A., Ferrari, C.P., Planchon, F.A.**, et al. Influence of anthropogenic sources on total gaseous mercury variability in Grenoble suburban air (France). *Science of the Total Environment*, 2002, vol. 297(1-3), p. 203-213.
  31. *Vides monitoringa programma. Gaiss, ūdens, zeme, bioloģiskā daudzveidība*. Rīgā, 2010. (in Latvian) [Online, accessed 03.11.2011.] Available: <http://www.meteo.lv/public/30839.html>
  32. Pārskati par virszemes ūdens kvalitātes stāvokli Latvijā, Latvija vides, ģeoloģijas un meteoroloģijas centrs. (in Latvian) [Online, accessed 03.11.2011.] Available: <http://www.meteo.lv/public/30578.html>
  33. **Deksne, R., Teirumnieka, Ē.** Smago metālu piesāņojuma līmenis Rēzeknes un Ludzas rajona ezeru ūdeņī un zivīs. *Daugavpils Universitātes 50. starptautiskās zinātniskās konferences materiāli*, Daugavpils, Saule, 2009, 134 lpp. (in Latvian)
  34. **Leivuori, M., Jokšas, K., Seisuma, Z.**, et al. Distribution of heavy metals in sediments of the Gulf of Riga, Baltic Sea. *Boreal Environment Research 5*, Helsinki, 19 June 2000, p.165-185.
  35. **Seisuma, Z., Kulikova, I.** Behavior of Hg, Cu, Zn, Mn and Fe in the Daugava plume zone (Gulf of Riga, Baltic Sea). *PSP Fresenius Environmental Bulletin*, Volume 11 – No 2. 2002, p. 67 – 73.
  36. *Kīsezera un tā sateces baseina vides raksturojums, ezera piesārņojuma avotu identifikācija un ekoloģiskais novērtējums*. SIA "E-Daugava" pētījums pēc Rīgas pilsētas Vides departamenta pasūtījuma, 2005. (in Latvian) [Online, accessed 04.11.2011.] Available: <http://www.sus.lv/files/kisezers.doc>
  37. **Kulikova, I., Seisuma, Z., Jansons, M.** An Assessment of Metal Pollution in the Liepaja Harbour (Baltic Sea), *PSP Fresenius Environmental Bulletin*, Volume 12 - No. 8 - 2003, p. 906-913.
  38. **Pirrone, N., Mason, R.** *Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere: Emissions, Measurements and Models*. USA: Springer (ISBN: 978-0-387-93957-5), 2009, 637 p.



**Egils Bogans**, M.Sc., researcher, Institute of Atomic Physics and Spectroscopy, University of Latvia.  
E. Bogans in 2005 graduated Faculty of Physics and Mathematics (University of Latvia) with M.Sc. degree in physics and currently is working on his doctoral thesis. His research interests are centered on spectroscopic techniques used in mercury analysis and their practical applications for mercury determination, particularly - in air. He is a researcher at Institute of Atomic Physics and Spectroscopy, University of Latvia, Riga, Latvia.  
He has participated in different local and international projects related to mercury pollution determination.  
Address: Šķūņu str. 4, LV-1050, Riga, Latvia  
Phone: +371 67225907, Fax: +371 67225039  
E-mail: [egils.bogans@gmail.com](mailto:egils.bogans@gmail.com)



**Zanda Gavare**, Dr. phys., researcher, Institute of Atomic Physics and Spectroscopy, University of Latvia.  
Z. Gavare defended her PhD Thesis "Spectroscopic diagnostics of low-temperature gas-discharge plasma" in Faculty of Physics and Mathematics, University of Latvia (2010). She works at the Institute of Atomic Physics and Spectroscopy since 2002. Her research interests are spectroscopic diagnostics of low-temperature high-frequency plasma and mercury concentration determination techniques in liquids. She has participated in different Latvian and International projects related to plasma spectroscopy and mercury pollution determination. Z. Gavare is co-author of 12 scientific papers.  
Address: Šķūņu str. 4, LV-1050, Riga, Latvia  
Phone: +371 67225907, Fax: +371 67225039  
E-mail: [zanda.gavare@gmail.com](mailto:zanda.gavare@gmail.com)



**Anda Švāgere**, M.Sc. in physics, scientific assistant, Institute of Atomic Physics and Spectroscopy, University of Latvia.

After obtaining her master's degree in summer 2011, A. Švāgere has recently started her doctoral studies in University of Latvia. Her major research areas are methods for mercury analysis in liquids and solids, and spectroscopic analysis of light sources.

A. Švāgere works in Institute of Atomic Physics and Spectroscopy, Laboratory of High-resolution Spectroscopy and Light Source Technology, Riga of since 2006 when she came there as a bachelor

student.

Address: Šķūņu str. 4, LV-1050, Riga, Latvia

Phone: +371 67225907, Fax: +371 67225039

E-mail: anda.svager@gmail.com



**Rīta Poikāne**, Dr. chem., researcher, Latvian Institute of Aquatic Ecology and Institute of Atomic Physics and Spectroscopy at University of Latvia.

Since 2006 Rīta Poikane has researcher position in the Latvian Institute of Aquatic Ecology, since 2009 – researcher position in Institute of Atomic Physics and Spectroscopy. The main research area is hazardous substances in the aquatic environment, ecological and chemical status of waters – inland and marine. She has participated in numerous local and international projects related to Water Framework Directive and National monitoring

program implementation, the control of hazardous substances and the research of nutrient and hazardous substances dynamics in the aquatic ecosystem. Doctoral theses “The Role of Suspended Particulate Matter and Sediment in the Dynamics of Metals in the Gulf of Riga” was defended in University of Latvia, Riga (2008).

Address: LIAE, Daugavgrīvas 8, Riga, LV-1007, Latvia; IAPS, Šķūņu 4., LV-1050, Riga, Latvia;

Phone: +371 67614840, Fax: +371 67601995

E-mail: rita.poikane@lhei.lv



**Jānis Skudra**, student, Institute of Atomic Physics and Spectroscopy, University of Latvia. Production and development of high frequency electrodeless discharge lamps.

J. Skudra is currently working in European Social Fund project “Spectrometric techniques for detection of heavy metal contaminants” as programming engineer in Institute of Atomic Physics and Spectroscopy, University of Latvia. His main duty is software development for data processing and automation of measurements.

J. Skudra is also involved in production process of electrodeless discharge lamps using vacuum device. He is co-author of 9 scientific publications.

Address: Šķūņu str. 4, LV-1050, Riga, Latvia

Phone: +371 67225907, Fax: +371 67225039

E-mail: jsk@one.lv

#### **Egils Bogans, Zanda Gavare, Anda Svagere, Rīta Poikane, Jānis Skudra. Dzīvsudraba piesārņojuma apzināšana Latvijā, izmantojot augstas jūtibas Zēmana atomu absorbcijas spektrometru**

Dzīvsudrabs ir kaitīgs gan videi, gan cilvēku veselībai, tādēļ ir svarīgi apzināt tā avotus. Viens no veidiem, kā var spriest par dzīvsudraba apriti dabā un par tā „paradumiem”, ir monitorings. Šajā darbā sniegts ieskats par Hg koncentrācijas mērījumiem Latvijā.

Īslaicīgā monitoringa piemērs ir ar Hg analizatoru RA-915+ veiktie koncentrācijas mērījumi gaisā Rīgā, Spilves ielā, kur 2005.gada 17.jūnijā 30 m<sup>2</sup> platībā tika izliets 0,5 kg dzīvsudraba. No 2005. līdz 2011.gadam veikti 9 mērījumi, kas ataino koncentrācijas izmaiņas šajā laika posmā. Neraugoties uz to, ka neilgi pēc notikuma tika ziņots par izlietā dzīvsudraba savākšanu, iegūtie dati liecina, ka dzīvsudraba piesārņojums ir ilgstoša problēma, ar kuru nemaz tik viegli nav tikt galā.

Ar analizatora un palīgiekārtas RP-91 palīdzību veikti Hg koncentrācijas mērījumi vairāku Latvijas upju un ezeru ūdeņos. Ūdeņu kontrole ir svarīga, jo galvenokārt tieši tur norisinās dzīvsudraba metilācija, savukārt metildzīvsudrabs akumulējas ūdens iemītniekos un nokļūst barības ķēdē, tādējādi uzkrājoties un sasniedzot veselībai kaitīgas koncentrācijas. Mūsu veiktajos mērījumos iegūtās vērtības bija nelielas un nepārsniedza likumā noteiktās.

Izmantojot RA-915+ un palīgiekārtu RP-91C veikti mērījumi divos Latvijas ombrotrofajos jeb augstajos purvos – Dižajā Veikēniekā un Dzelvē. Ombrotrofie purvi ir īpaši ar to, ka dzīvsudrabs tajos nonāk tikai kopā ar nokrišņiem, jo šiem purviem nav saskares ar gruntsūdeņiem. Mērot Hg koncentrācijas sadalījuma pa kūdras dziļumu, un nosakot kūdras slānim atbilstošo vecumu, iegūti grafiki, kas ataino Hg koncentrācijas izmaiņu vēsturi atmosfērā gadu gaitā. Šādi mērījumi ir ilglaicīgā monitoringa piemērs, jo aptver vairāk kā tūkstoš gadus.

Līdz šim gaisā, augsnē un ūdeņos veiktie mērījumi uzrāda samērā nelielas koncentrācijas, kas ļauj domāt, ka Latvijas vide nav īpaši piesārņota ar dzīvsudrabu, tomēr tas nav iemesls, lai par to aizmirstu. Iegūtie dati ir vērtīgi un noderīgi gan Hg monitoringam, gan lai pēfītu un izprastu likumsakarības Hg apritei dabā.

#### **Эгилс Боганс, Занда Гаваре, Анда Швагере, Рита Пойкание, Янис Скудра. Обследование загрязнения ртутью в Латвии с использованием чувствительного Земановского атомно-абсорбционного спектрометра**

Ртуть вредна для окружающей среды и здоровья человека, поэтому важно выявить её источники. Мониторинг является одним из способов, с помощью которого можно судить о движении ртути в природе и её “привычках”. Эта статья даёт взгляд в измерения концентрации ртути в Латвии.

Как пример краткосрочного мониторинга приведены измерения концентрации Hg с использованием анализатора RA-915+ в воздухе в Риге, на улице Спилвес, где 17 июня 2005 года на площади 30 м<sup>2</sup> было вылиты 0,5 кг ртути. С 2005 по 2011 год проведено девять измерений, которые отражают изменения концентрации в этот период. Несмотря на то, что вскоре после происшествия было объявлено о сборе пролитой ртути, данные показывают, что загрязнение ртутью является продолжительной проблемой, которую не так-то просто решить.

Используя анализатор и приставку RP-91, проведены измерения концентрации ртути в воде нескольких латвийских рек и озёр. Контроль воды важен потому, что как раз там в основном происходит метилиция ртути, а метиловая ртуть накапливается по пищевой иерархии, достигая опасных для здоровья концентраций. Значения, полученные в наших измерениях, были небольшими и не превышали установленные нормативы.

Используя RA-915+ и приставку RP-91C, измерялось содержание ртути в торфе двух латвийских ombrotрофных болот – Dižais Veikēnieks и Dzelve. Ombrotрофные болота примечательны тем, что ртуть туда попадает только посредством осадков, так как эти болота не находятся в контакте с грунтовыми водами. Измеряя распределение концентрации Hg по глубине торфа и определяя возраст соответствующего слоя торфа, можно получить историю изменений концентрации ртути в атмосфере на протяжении многих лет. Такие измерения являются примером долгосрочного мониторинга, так как охватывают более тысячи лет.

Измерения, проведённые в воздухе, почве и воде, показывают относительно низкие концентрации, что позволяет предположить, что среда в Латвии пока не загрязнена ртутью, но это не повод забывать об этом. Собранные данные являются полезными для мониторинга ртути и для исследования закономерностей движения ртути в природе.



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

# Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jqsrt](http://www.elsevier.com/locate/jqsrt)

## Determination of gas temperature of high-frequency low-temperature electrodeless plasma using molecular spectra of hydrogen and hydroxyl-radical

Z. Gavare\*, A. Svagere, M. Zinge, G. Revalde, V. Fyodorov

Institute of Atomic Physics and Spectroscopy, University of Latvia, Skunu Street 4, LV-1050 Riga, Latvia

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 11 November 2011

Received in revised form

23 April 2012

Accepted 24 April 2012

Available online 2 May 2012

## Keywords:

High-frequency electrodeless plasma

Plasma diagnostics

Hydroxyl radical

Hydrogen molecule

Rotational temperature

## ABSTRACT

In this study we determine gas temperature of He+H<sub>2</sub>, Ar+H<sub>2</sub> and Ne+H<sub>2</sub> high frequency electrodeless lamps using intensity distribution in rotational spectra of hydrogen molecule and hydroxyl radical. The measurement results show that OH rotational spectra can be successfully used for estimation of gas temperature of the high-frequency electrodeless lamps at very small amounts of hydrogen present in plasma. The analysis of the measurement results leads to the conclusion that in “pure” plasma the applied energy is used to heat plasma, while for the plasma with hydrogen addition the energy is used in chemical reactions.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

Our work is concerned with development and manufacturing of electrodeless high-frequency low-temperature light sources (HFEDL). Such light sources are widely used as bright radiators of narrow spectral lines in different types of scientific devices, for instance, in atomic absorption spectrometers. For each particular use these light sources have to be optimized, and it is of great importance to use reliable methods for these investigations and further on for improvement of the light sources.

Although knowledge of temperature of heavy particles (hereinafter referred to as gas temperature) in plasma is not sufficient to understand and explain different processes, its measurement is important for the optimization of the plasma conditions in the light source.

It is well known that for the discharge gas temperature estimation in HFEDLs one can use the high-resolution

spectroscopy method of the emission spectral line shape measurements using Fabry–Perot interferometer and Zeeman spectrometer together with non-linear spectral line shape modeling [1]. However, the method of the line shape modeling is very complicated due to the necessity to solve the incorrect inverse task [2]. It is of great interest to find other methods and verify their applicability for the determination of gas temperature in HFEDLs. In the case of hydrogen containing plasmas, one of the commonly used techniques for the determination of gas temperature is based on the measurements of the intensity distribution in the rotational bands of hydrogen molecule [3–14], for instance (0–0), (1–1), (2–2), and (3–3) Q-branches of Fulcher- $\alpha$  ( $d^3\Pi_u^- \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ ) electronic transition [5–14]. In one of our previous works we showed that this method can be successfully used for the hydrogen containing HFEDLs [13]. It has been observed that hydrogen diffuses out of the lamp through the walls during the lamp operating time. As a result it is not possible to register Fulcher- $\alpha$  Q-branches in the spectrum of plasma; although the hydrogen is present in the plasma [13] (it is still possible to register atomic lines of hydrogen). However,

\* Corresponding author. Tel.: +371 67225907.

E-mail address: zanda.gavare@gmail.com (Z. Gavare).

one can try to register the UV spectrum of OH radical ( $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ ;  $v' = v'' = 0$ ) at 306.4 nm. It is known that this band can be observed even at very small amounts of hydrogen [15] and it can be used for the gas temperature determination, too [16–23]. In [24] we used OH rotational spectra to determine gas temperature of dumbbell-type HFEDLs; but it is of interest to compare the values of gas temperature determined using different methods to verify the relation between the rotational and translational temperatures.

In order to validate the usage of OH rotation spectra to determine gas temperature, in this study we compare these values with those determined using Doppler broadening of the spectral line. Since one of our previous works [13] showed, that HFEDLs can be successfully used to investigate the influence of hydrogen addition to the argon electrodeless plasma, another task in this study was to determine the hydrogen influence on helium plasma.

## 2. Theoretical background

### 2.1. Gas temperature determination from the Doppler broadening of the spectral line

For the determination of gas temperature from the Doppler profile of the spectral line it is necessary to register the spectral line shape using Fabry–Perot interferometer. The problem is that spectral line profile, registered by means of the interferometer, differs significantly from the real one. To determine the real spectral line profile, it is necessary to solve the inverse task. In this work we used another method, namely, the line fitting by means of a non-linear multiparameter chi-square fit.

The total broadening of the spectral line consists of (1) *natural broadening*, (2) *Doppler broadening*, (3) *Van der Waals broadening*, and (4) *resonance broadening*. The line shapes caused by natural broadening, resonance broadening, as well as by broadening due to the interaction with surrounding particles, are all described by the Lorentz function.

The basic broadening of the spectral line in low-pressure plasma is the Doppler broadening, characterizing the temperature of emitting atoms with the Maxwellian distribution of velocities. In that case, the spectral line shape has a Gaussian profile.

The resulting line is a convolution of the both shapes, the Gaussian and the Lorentzian, and is described by the Voigt function. To obtain the real Doppler width of the spectral line, it is necessary to fit the line profile and deconvolute from the Lorentz function, which in the case of Fabry–Perot measurements is mainly composed of the instrumental function [25]. Then gas temperature can be derived from the well-known formula:

$$T = \mu \left( \frac{\Delta\lambda_D}{\lambda_0} \frac{1}{7.16 \times 10^{-7}} \right)^2, \quad (1)$$

where  $T$  is the gas temperature,  $\Delta\lambda_D$  is the Doppler broadening of the spectral line,  $\lambda_0$  is the transition wavelength and  $\mu$  is the atomic mass.

### 2.2. Gas temperature derivation from the intensity distribution in rotational spectra of molecule

Generally, for gas temperature determination from rotational spectra of OH radical, the following relation is used [26,27]:

$$\lg\left(\frac{I\lambda}{A}\right) = \text{const} - \frac{0.625}{T^{\text{rot}}} E_i, \quad (2)$$

where in *const* all factors, which are independent of rotational quantum number  $N$ , are combined,  $I$  is the measured line intensity,  $T^{\text{rot}}$  is the rotational temperature,  $E_i$  is the excited state energy,  $\lambda$  is the transition wavelength and  $A$  is the transition probability.

The determination of the gas temperature from measured intensity distribution in rotational bands of hydrogen molecule is based on a certain theoretical model, which involves series of assumptions about the mechanism of the excitation–deexcitation of rotational–vibrational levels of hydrogen. According to this model, the translational gas temperature may be in equilibrium with rotational temperature determined from either upper or lower energy level depending on processes in plasma under study. In case of low-pressure plasmas (typically, at pressures lower than 1 Torr), the rotational temperature obtained from the lower level can be considered as a valid estimation of gas temperature [5,7,8,28].

In this study we use simple model, according to which the intensity of the rotational–vibration transition is related to rotational temperature with following expression [5–13]:

$$\ln\left(\frac{I}{g_{a,s}(2N+1)v^4}\right) = \text{const} - \frac{E_{XON}}{T^{\text{rot}}}, \quad (3)$$

where  $E_{XON}$  is the ground state energy,  $\nu$  is the transition frequency and  $g_{a,s}$  is the statistical weight of the  $n, \nu, N$  rotational–vibrational level of the homonuclear molecule depending on the magnitude of the nuclear spin and the symmetry in respect to permutation of the nuclei ( $a$  or  $s$ ).  $g_{a,s}$  is equal to unity for heteronuclear molecules.

Formulas (2) and (3) show, that in practice it is possible to determine rotational temperature by plotting  $\lg(I\lambda/A)$  vs.  $E_i$  (or  $\ln(I/g_{a,s}(2N+1)v^4)$  vs.  $E_{XON}$ ), and fitting the data with linear function. Rotational temperature can be determined from the slope of the fitted line. The necessary transition parameters for the lines of (2–2) $Q$  branch of Fulcher– $\alpha$  band can be found in [13,29–31], and for the lines of OH (A–X) (0–0) $Q_1$  branch in [26,27,32]. This data is compiled in Table 1.

## 3. Experimental part

### 3.1. Plasma under study

Plasma under study was several high-frequency electrodeless lamps (HFEDLs) with different fillings: (1) He + H<sub>2</sub> ( $p_{\text{He}} \approx 0.9$  Torr,  $p_{\text{H}_2} \approx 0.1$  Torr), (2) Ar + H<sub>2</sub> ( $p_{\text{Ar}} \approx 0.9$  Torr,  $p_{\text{H}_2} \approx 0.1$  Torr), (3) Ne + H<sub>2</sub> ( $p_{\text{Ne}} \approx 0.9$  Torr,  $p_{\text{H}_2} \approx 0.1$  Torr).

**Table 1**Transition parameters for the lines of (A–X) (0–0)Q<sub>1</sub> branch of OH radical [26,27,32] and H<sub>2</sub> Fulcher- $\alpha$  (d<sup>3</sup> $\Pi_u^- \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ ) (2–2)Q branch [13,29–31].

OH (A <sup>2</sup> $\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ ) (0–0)Q <sub>1</sub>				H <sub>2</sub> Fulcher- $\alpha$ (d <sup>3</sup> $\Pi_u^- \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ ) (2–2)Q				
Line	$\lambda$ , nm	$E$ , cm <sup>-1</sup>	$A$ , 10 <sup>8</sup> s <sup>-1</sup>	Line	$\lambda$ , nm	$E_{XON}$ , cm <sup>-1</sup>	$N$	$g_{a,s}$
Q <sub>1</sub> (4)	308.328	32,779	33.7	Q <sub>1</sub>	622.4815	118.50	1	3
Q <sub>1</sub> (5)	308.517	32,948	42.2	Q <sub>2</sub>	623.0258	354.35	2	1
Q <sub>1</sub> (6)	308.734	33,150	50.6	Q <sub>3</sub>	623.8391	705.54	3	3
Q <sub>1</sub> (8)	309.239	33,652	67.5	Q <sub>4</sub>	624.9150	1168.78	4	1
Q <sub>1</sub> (9)	309.534	33,952	75.8	Q <sub>5</sub>	626.2495	1740.21	5	3
Q <sub>1</sub> (10)	309.859	34,283	84.1					

These lamps were manufactured at the *Institute of Atomic Physics and Spectroscopy, University of Latvia*. The cylindrical lamps with diameter of 2 cm and the length of 4 cm were placed into an induction coil and an inductive coupled discharge was excited by means of a high-frequency field of about 100 MHz frequency. The power of the discharge was changed by varying the applied current  $i$  into the coil in the region 80–200 mA. The gas temperature dependence from the current  $i$  in the induction coil was investigated.

Initially, in emission spectra of He+H<sub>2</sub> and Ar+H<sub>2</sub> HFEDLs the molecular spectra of H<sub>2</sub> could be observed [13], and, the gas temperature could be determined using Fulcher- $\alpha$  Q branches. However, during the operating time, hydrogen diffuses through the walls, and the changes in the spectra can be observed, namely, after longer operating time Fulcher- $\alpha$  bands cannot be registered anymore, in the same time we can observe OH band at 306.4 nm. OH molecule was created from H<sub>2</sub>, which was filled in the lamp and O<sub>2</sub>, which was emitted directly from the SiO<sub>2</sub> glass walls of the lamp during the discharge [24].

### 3.1.1. Ar+H<sub>2</sub> HFEDL

In one of our previous works [13] we reported the study of hydrogen influence on argon high-frequency electrodeless plasma, by organizing the experiment in the following way: (1) during the first measurement session the Fulcher- $\alpha$  (2–2)Q branch spectra was registered and rotational temperature determined; (2) then the HFEDL was operated so long until the hydrogen was diffused out from the lamp through the walls. The diffusion of the hydrogen was indicated registering the spectra in the same spectral region as before, and during this, second, measurement session, the gas temperature was determined using the Doppler broadening of argon lines. Further measurements of this HFEDL showed, that although the molecular spectra of hydrogen could not be registered anymore, the hydrogen was still present in plasma (since the atomic lines of hydrogen could be still observed), and at 306.4 nm we could identify intense emission of OH. In this study we determined rotational temperature for this HFEDL from OH emission and compared to the gas temperature values determined from Doppler profiles.

### 3.1.2. He+H<sub>2</sub> HFEDL

In this work we use He+H<sub>2</sub> HFEDL to estimate the hydrogen influence on helium plasma. In order to achieve

it, the work was organized in similar to described in [13] with argon–hydrogen plasma: (1) during the first measurement session the Fulcher- $\alpha$  (2–2)Q branch spectra was registered and rotational temperature (equal to gas temperature) determined; (2) then the HFEDL was operated so long until the hydrogen was diffused out from the lamp, and during this measurement session the gas temperature was determined from relative intensities of lines of OH (A–X) (0–0)Q<sub>1</sub> branch.

### 3.1.3. Ne+H<sub>2</sub> HFEDL

In emission spectra of Ne+H<sub>2</sub> HFEDL the H<sub>2</sub> molecular bands could not be observed, however the OH rotational band at 306.4 nm could be registered. The gas temperature was determined using the relative intensities of (A–X) (0–0) Q<sub>1</sub>-branch of OH radical.

## 3.2. Gas temperature derivation from the Doppler broadening of the spectral lines

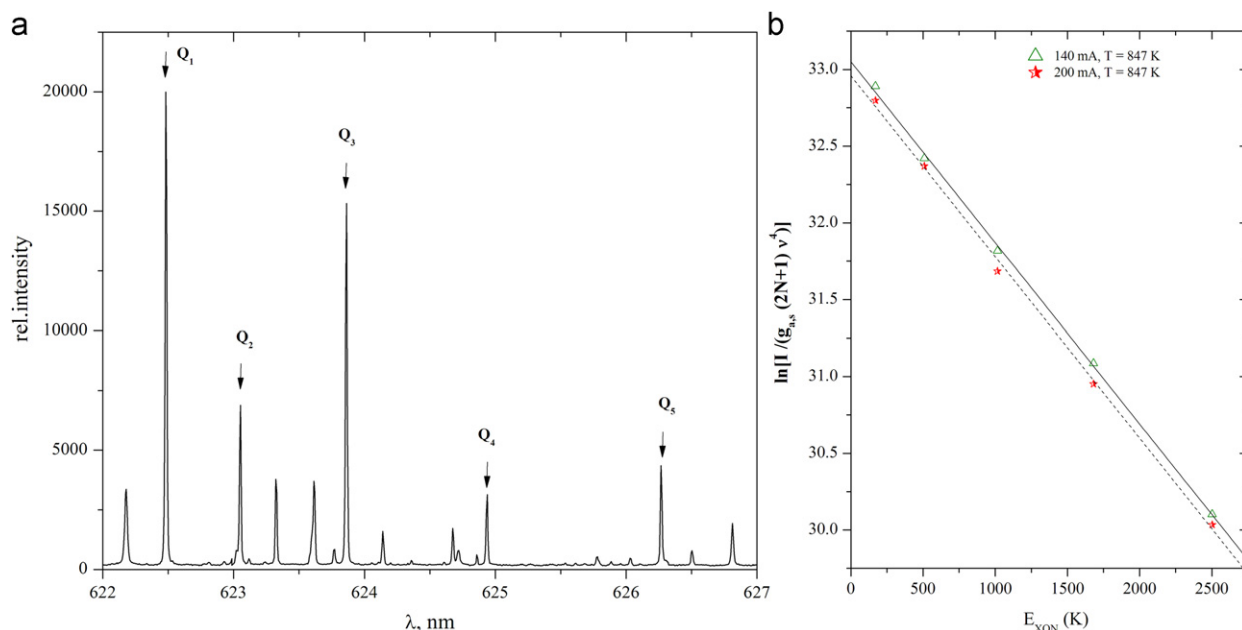
For the gas temperature determination from the Doppler profile, profiles of Ar 772.4 nm (Ar I 1 s<sub>5</sub>–2 p<sub>7</sub>) line were registered by means of Fabry–Perot interferometer. The light, collected from the lamp, is transmitted through the pressure-scanned interferometer, focused on a monochromator, amplified and registered by means of a photomultiplier. Line profiles of Ar 772.4 nm line were recorded using mirrors with a dielectric coating and a 1.4 cm spacer (free spectral range of 0.36 cm<sup>-1</sup>).

The profiles were fitted and deconvoluted from the Lorentz function, mainly composed of the instrumental function in our case [25], to obtain the real Doppler profile. Deconvolution was done using *Origin* software.

## 3.3. Rotational temperature determination from the rotational spectra of hydrogen molecule

The light from the lamp was imaged on the entrance slit of the spectrometer (*JobinYvon SPEX 1000M*, focal length 1 m) and detected by means of a charge-coupled device matrix detector (*2048 × 512 Thermoelectric Front Illuminated UV Sensitive CCD Detector, Symphony*). The emission spectra of the discharge under study have been recorded in the wavelength range  $\lambda = 620$ – $630$  nm, containing first five lines of the (2–2)Q branch of the Fulcher- $\alpha$  band system of the hydrogen molecule.

An example of the registered spectra and a typical semilogarithmic plot of the Fulcher- $\alpha$  (2–2)Q branch lines



**Fig. 1.** (a) Example of a typical emission spectra of the hydrogen containing plasma of HFEDL recorded at applied current  $i = 180$  mA. First five lines of Fulcher- $\alpha$  (2-2)Q branch are identified. (b) The semilogarithmic plot of scaled intensity of Fulcher- $\alpha$  (2-2)Q lines versus rotational energy of the molecular hydrogen ground state for He+H<sub>2</sub> HFEDL at  $i = 140$  mA and  $i = 200$  mA.

are shown in Fig. 1(a) and (b), respectively. The linearity of these plots indicates the Boltzmann distribution over the rotational levels.

#### 3.4. Rotational temperature determination from the rotational spectra of OH radical

The experimental setup was the same as for the rotational temperature determination from the rotational spectra of hydrogen molecule. The emission spectra of the discharge under study have been recorded in the wavelength range  $\lambda = 306\text{--}312$  nm. In Fig. 2 an example of the recorded emission spectra with identified OH lines is shown.

From analysis of the recorded OH spectrum, it was concluded that for the rotational temperature derivation only Q<sub>1</sub>(4), Q<sub>1</sub>(5), Q<sub>1</sub>(6), Q<sub>1</sub>(8), Q<sub>1</sub>(9) and Q<sub>1</sub>(10) lines can be used, since Q<sub>1</sub>(1)–Q<sub>1</sub>(3) and Q<sub>1</sub>(7) lines overlap with lines of other branches, and lines starting with Q<sub>1</sub>(11) cannot be identified in the spectra due to their overlapping with lines of other branches or due to their small intensities.

## 4. Results and discussion

### 4.1. Ar+H<sub>2</sub> HFEDL

Initially this lamp was filled with 0.9 Torr Ar and 0.1 Torr H<sub>2</sub>. As it was mentioned before, this lamp was used in previous measurements [13], where it was operated until H<sub>2</sub> was diffused out of lamp, and the emission of hydrogen could not be registered anymore, however we could register OH emission. Since the content of H<sub>2</sub> in the plasma decreases (hydrogen is diffused through the

walls), increases the degree of dissociation of hydrogen molecules (the concentration of hydrogen atoms becomes higher) [33], which can lead to the subsequent formation of OH radical.

In Fig. 3 the dependence of the estimated gas temperature in dependence of the excitation generator current is shown.

The results of both methods are in very good agreement, confirming that the relative intensities of OH (A-X) (0-0)Q<sub>1</sub> branch can be successfully used for HFEDL gas temperature determination.

The uncertainties for both methods are in the range 6–12%. The temperature change is very explicit (from 620 K till 1100 K) by varying excitation generator current from 80 mA till 200 mA.

### 4.2. He+H<sub>2</sub> HFEDL

In Fig. 4 the temperature dependence on the excitation generator current for the He+H<sub>2</sub> (9:1) HFEDL is shown. Rotational temperature (equal to gas temperature) determined from Fulcher- $\alpha$  (2-2)Q branch does not change significantly by changing the current of excitation generator. For this HFEDL the determined gas temperature was around 680–700 K (the uncertainties did not exceed 15%).

After the first measurement session the lamp was operated until the hydrogen diffused out of the lamp, leading to the changes in the plasma discharge conditions. During the second measurement session gas temperature was determined using OH band. It can be seen that the temperature dependence on applied current is completely different compared to the case when hydrogen is still present in plasma.

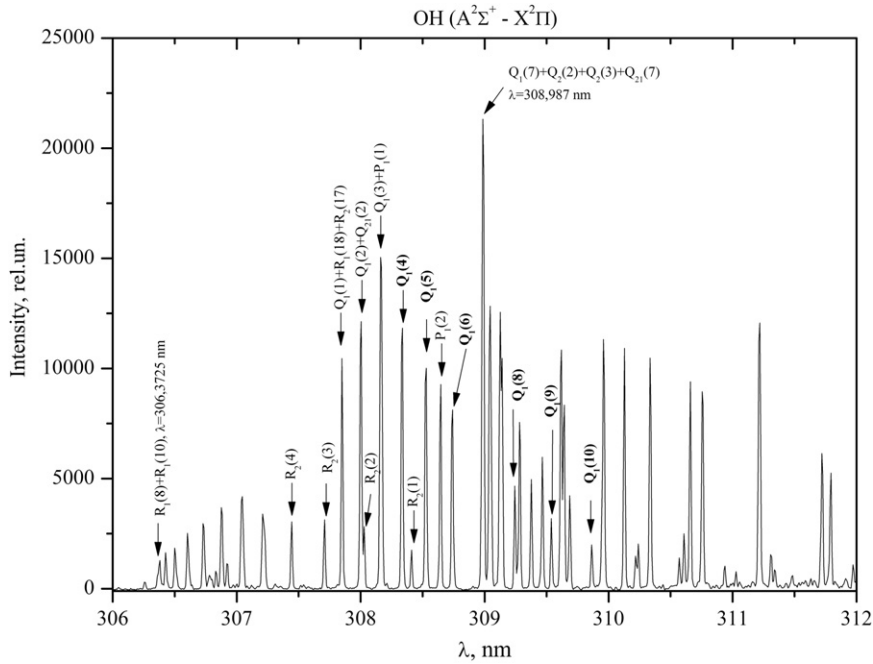


Fig. 2. Typical spectrum of OH radical band at 306.4 nm. He+H<sub>2</sub> HFEDL emission at *i*=200 mA.

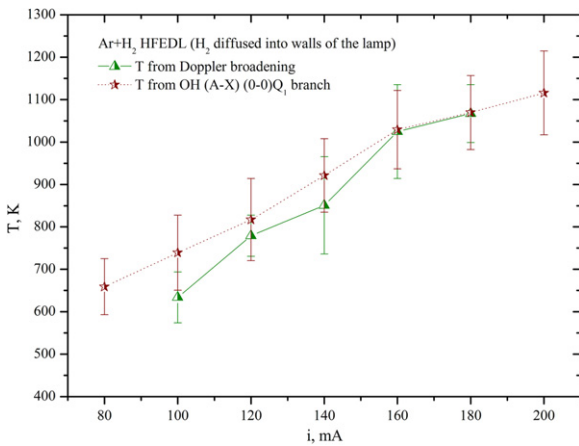


Fig. 3. The temperature dependence on the applied current for Ar+H<sub>2</sub> HFEDL. Gas temperature values obtained using OH (A–X) (0–0)Q<sub>1</sub> branch are compared with ones obtained from Doppler profile of Ar I 772.4 nm line (hydrogen is diffused out of the lamp).

The gas temperature ranging from 530 K to 788 K was obtained, depending on the applied current (80–200 mA). Relative uncertainty of the obtained temperature values is less than 10%, except for temperature value determined at 80 mA being 14%.

4.3. Ne+H<sub>2</sub> HFEDL

As it was mentioned earlier, in the emission spectra of Ne+H<sub>2</sub> HFEDL it was not possible to observe molecular bands of H<sub>2</sub>, this could be due to intense collisions between excited neon atoms with hydrogen molecules leading to the dissociation of hydrogen molecule [34,35].

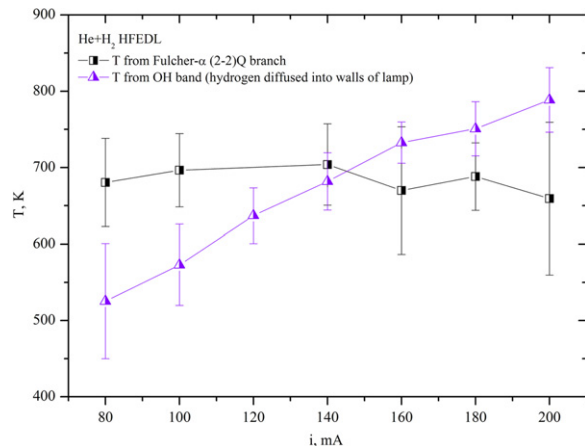
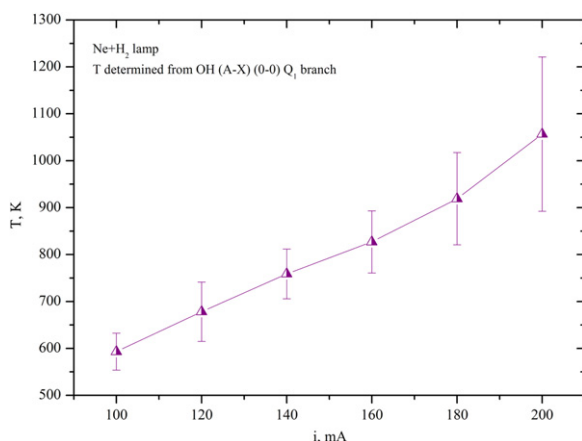


Fig. 4. The temperature dependence on the excitation generator current for the He+H<sub>2</sub> (9:1) HFEDL. Comparison of gas temperature values obtained using H<sub>2</sub> Fulcher-α (2–2)Q branch (1st measurement session) and OH (A–X) (0–0)Q<sub>1</sub> band (2nd measurement session; hydrogen is diffused out of the lamp).

While the excitation generator current values were in range from 100 mA till 140 mA, the emission of OH band was weak in comparison with the neighboring atomic lines of Ne, yet at 200 mA current value the OH emission increased exceeding the intensity of atomic lines of Ne in that region.

It is expected that intensity of atomic spectral lines will also increase by increasing the current of excitation generator, however in the case of Ne+H<sub>2</sub> HFEDL neon lines in the vicinity of OH band (at 306.4 nm) did not increase in intensity, while intensity of Ne I spectral lines in red region increased noticeably. This allows us to





**Fig. 5.** The temperature dependence on the applied current for Ne+H<sub>2</sub> HFEDL. Temperature values were obtained using OH (A–X) (0–0)Q<sub>1</sub> branch.

conclude that part of excited Ne atoms is quenched by OH radical, leading to the increase in intensity of OH emission.

From emission of OH radical we also determined gas temperature of Ne+H<sub>2</sub> HFEDL. In Fig. 5 one may see temperature dependence on the applied current for this HFEDL. Temperature values were obtained using OH (A–X) (0–0)Q<sub>1</sub> branch. The temperature change was very explicit by varying the current of excitation generator, and values were in range from 580 K till 1080 K. The uncertainties in this case were in range 7–15.5%.

These explicit temperature dependences on excitation generator current determined for Ar+H<sub>2</sub>, He+H<sub>2</sub> and Ne+H<sub>2</sub> HFEDLs can be explained by the fact that in “pure” gases the energy is used to heat plasma, as well as for the ionization and excitation of atoms, while in mixtures supplied energy is used more in the chemical reactions. By increasing the applied current we increase the input energy, which in “pure” gases will lead to the increase in gas temperature (this is what we observe for HFEDLs without hydrogen). Similar observations regarding gas temperature were made by authors of [36].

## 5. Conclusions

Measurement results confirm that OH rotational spectra can be successfully used for the high-frequency electrodeless gas temperature estimation at very small amounts of hydrogen present in plasma, even if spectra of molecular hydrogen cannot be registered.

The analysis of changes we observed in spectra of Ne+H<sub>2</sub> HFEDL leads to the conclusion that in this plasma excited neon atoms supply energy to OH radicals via collisions leading to increase of intensity of OH emission.

The explicit temperature dependence on excitation generator current which was observed for HFEDLs without hydrogen can be attributed to the fact that plasma becomes “pure” and the applied energy is used to heat plasma, while for the plasma with hydrogen addition the energy is used in chemical reactions and the gas temperature stays constant by varying excitation generator current.

## Acknowledgments

The work was partly supported by ESF Project no. 2009/0210/1DP/1.1.1.2.0/09/APIA/VIAA/100.

## References

- [1] Revalde G, Denisova N, Gavare Z, Skudra A. Diagnostics of capillary mercury–argon high-frequency electrodeless discharge using line shapes. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2005;94:311–24.
- [2] Skudra A, Revalde G. Mathematical modelling of the spectral line profiles in the high-frequency discharge. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 1999;61:717–28.
- [3] Schulz-von der Gathen V, Döbele HF. Critical comparison of emission spectroscopic determination of dissociation in hydrogen RF-discharges. *Plasma Chem Plasma Proc* 1996;16:461–86.
- [4] Astashkevich SA, Käning M, Käning E, Kokina NV, Lavrov BP, Ohl A, et al. Radiative characteristics of 3p  $\Sigma$ ,  $\Pi$ ; 3d  $\Pi^-$ ,  $\Delta^-$  states of H<sub>2</sub> and determination of gas temperature of low pressure hydrogen containing plasmas. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 1996;56:725–51.
- [5] Gans T, Schulz-von der Gathen V, Döbele HF. Time dependence of rotational state populations of excited hydrogen molecules in an RF excited plasma reactor. *Plasma Sources Sci Technol* 2001;10:17–23.
- [6] Abdel-Rahman M, Gans T, Schulz-von der Gathen V, Döbele HF. Space and time resolved rotational state populations and gas temperatures in an inductively coupled hydrogen RF discharge. *Plasma Sources Sci Technol* 2005;14:51–60.
- [7] Tomasini L, Rousseau A, Gousset G, Leprince P. Spectroscopic temperature measurements in a H<sub>2</sub> microwave discharge. *J Phys D: Appl Phys* 1996;29:1006–13.
- [8] Garg RK, Anderson TN, Lucht RP, Fisher TS, Gore JP. Gas temperature measurements in a microwave plasma by optical emission spectroscopy under single-wall carbon nanotube growth conditions. *J Phys D: Appl Phys* 2008;41:095206.
- [9] Majstorović GLJ. Spectroscopic study of hydrogen rotational, vibrational and translational temperatures in a hollow cathode glow discharge. *J Phys Conf Ser* 2008;133:012022.
- [10] Majstorović GLJ, Šišović NM, Konjević N. Rotational and vibrational temperatures of molecular hydrogen in a hollow cathode glow discharge. *Plasma Sources Sci Technol* 2007;16:750–6.
- [11] Iordanova S. Spectroscopic temperature measurements in hydrogen inductively-driven plasmas at low pressures. *J Phys Conf Ser* 2008;113:102005.
- [12] Lebedev YUA, Mokeev MV. Gas temperature in the plasma of a low-pressure electrode microwave discharge in hydrogen. *Plasma Phys Rep: Low-Temperature Plasma* 2003;29:226–30.
- [13] Gavare Z, Revalde G, Skudra A. Plasma temperature determination of hydrogen containing high-frequency electrodeless lamps by intensity distribution measurements of hydrogen molecular band. *Int J Spectrosc (Special Issue on Spectral Line Shapes in Plasmas and Gases)* 2010;2010:804506.
- [14] Gavare Z, Gott D, Pipa AV, Ropcke J, Skudra A. Determination of the number densities of argon metastables in argon–hydrogen plasma by absorption and self-absorption methods. *Plasma Sources Sci Technol* 2006;15:391–5.
- [15] Laux CO, Spence TG, Kruger CH, Zare RN. Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas. *Plasma Sources Sci Technol* 2003;12:125–38.
- [16] Mezei P, Cserfalvi T, Csillag L. The spatial distribution of the temperatures and the emitted spectrum in the electrolyte cathode atmospheric glow discharge. *J Phys D: Appl Phys* 2005;38:2804–11.
- [17] Happold J, Lindner P, Roth B. Spatially resolved temperature measurements in an atmospheric plasma torch using the A<sup>2</sup> $\Sigma^+$ , v'=0→X<sup>2</sup> $\Pi$ , v=0 OH band. *J Phys D: Appl Phys* 2006;39:3615–20.
- [18] Cardoso RP, Belmonte T, Keravec P, Kosior F, Henrion G. Influence of impurities on the temperature of an atmospheric helium plasma in microwave resonant cavity. *J Phys D: Appl Phys* 2007;40:1394–400.
- [19] Park JY, Kostyuk PV, Han SB, Kim JS, Vu CN, Lee HW. Study on optical emission analysis of AC air–water discharges under He, Ar and N<sub>2</sub> environments. *J Phys D: Appl Phys* 2006;39:3805–13.
- [20] Engel U, Prokisch C, Voges E, Hieftje GM, Broekaert JAC. Spatially resolved measurements and plasma tomography with respect to the rotational temperatures for a microwave plasma torch. *J Anal At Spectrom* 1998;13:955–61.
- [21] De Izarra Ch. UV OH spectrum used as a molecular pyrometer. *J Phys D: Appl Phys* 2000;33:1697–704.

- [22] Rabat H, De Izarra Ch. Check of OH rotational temperature using an interferometric method. *J Phys D: Appl Phys* 2004;37:2371–5.
- [23] Moon SY, Choe W. A comparative study of rotational temperatures using diatomic OH, O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub><sup>+</sup> molecular spectra emitted from atmospheric plasmas. *Spectrochim Acta Part B: At Spectrosc* 2003;58:249–57.
- [24] Skudra A, Revalde G, Gavare Z, Zorina N. Study of Inductive coupled hydrogen and argon plasma interaction with SiO<sub>2</sub> glass. *Plasma Process Polym* 2009;6:S183–6.
- [25] James John Francis. *Spectrograph design fundamentals*. Cambridge: Cambridge University Press; 2007.
- [26] Hill SJ, editor. *Inductively coupled plasma spectrometry and its applications*. UK: Blackwell Publishing Ltd.; 2006.
- [27] Engelhard C, Chan GCY, Gamez G, Buscher W, Hieftje GM. Plasma diagnostic on a low-flow plasma for inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc* 2008;63:619–29.
- [28] Qing Zh, Otorbaev DK, Brussaard GJH, Van de Sanden MCM, Schram DC. Diagnostics of the magnetized lowpressure hydrogen plasma jet: molecular regime. *J Appl Phys* 1996;80:1312–24.
- [29] Crosswhite HM, editor. *The hydrogen molecule wavelength tables of Gerhard Heinrich Dieke*. New York: Wiley-Interscience; 1972.
- [30] Alexander SA, Coldwell RL. Spectroscopic constants of H<sub>2</sub> using Monte Carlo methods. *Int J Quant Chem* 2004;100:851–7.
- [31] Dabrowski I. The Lyman and Werner bands of H<sub>2</sub>. *Can J Phys* 1984;62:1639–64.
- [32] Dieke GH, Crosswhite HM. The ultraviolet bands of OH. Fundamental data. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 1962;2:97–199.
- [33] Brovikova IN. The dissociation of hydrogen molecules in the positive column of a DC glow discharge in an H<sub>2</sub>–Ar mixture. *High Temperature* 2008;46:275–8.
- [34] Morozov A, Krücken R, Ulrich A, Wieser J, McCarthy T. Energy-transfer processes in neon–hydrogen mixtures excited by electron beams. *J Chem Phys* 2005;123:234311.
- [35] Masoud N, Martus K, Becker K. Vacuum ultraviolet emissions from a cylindrical dielectric barrier discharge in neon and neon–hydrogen mixtures. *Int J Mass Spectrom* 2004;233:395–403.
- [36] Avtaeva SV, Mamytbekov MZ, Otorbaev DK. Diagnostics of magnetically enhanced RF discharges in methane, argon and methane–argon mixtures. *J Phys D: Appl Phys* 1997;30:3000–7.